Université de Montréal

Spectroscopie électronique de complexes du nickel(II), de l'or(I), du ruthénium(II) et de certains lanthanides : Caractéristiques inhabituelles de leur structure électronique

par
François Baril-Robert

Département de Chimie
Faculté des arts et des sciences

Thèse présentée à la Faculté des études supérieures en vue de l'obtention du grade de Philosophiæ Doctor (Ph. D.) en chimie

Mars, 2008

© François Baril-Robert

Université de Montréal
Faculté des études supérieures

Cette thèse intitulée :

Spectroscopie électronique de complexes du nickel(II), de l'or(I), du ruthénium(II) et de certains lanthanides :
Caractéristiques inhabituelles de leur structure électronique

présentée par :

François Baril-Robert

a été évaluée par un jury composé des personnes suivantes :

Garry Hanan	Président-rapporteur
Christian Reber	Directeur de recherche
Matthias Ernzerhof	Membre du jury
Pierre Kennepohl	Examinateur externe
Pierre Bergeron	Représentant du doyen de la FES

Thèse acceptée le : ……

Résumé

Les variations de configuration électronique induites par les transitions électroniques observées chez les complexes de métaux de transition font varier la structure de ces derniers. Cette déformation dépend de la configuration électronique de l'état électronique examiné. Notre démarche consiste à étudier la relation entre la déformation et la structure électronique pour différents composés à l'aide d'une combinaison de techniques de spectroscopie électronique et vibrationnelle, de calculs de structure électronique et d'analyse par diffraction des rayons-X. La forme des bandes d'absorption et de luminescence peut être analysée à l'aide de la théorie dépendante du temps pour obtenir le type, l'énergie et la structure de l'état excité. Ces calculs permettent d'étudier l'effet de la configuration électronique de l'état excité sur les transitions d'absorption d-d de complexes tétraédriques de nickel(II). L'application de pression externe sur un échantillon permet d'induire une déformation de l'état fondamental. Cette distorsion influence l'énergie des transitions ce qui permet d'explorer la nature précise des états excités de complexes de ruthénium(II) bipyridine et de polymères d'or(I). Les transitions f-f induisent peu de distorsions et sont très faiblement influencées par la structure du complexe. Cette catégorie de transition a été étudiée pour certains agrégats de lanthanides.

Mots clés : spectroscopie d'absorption, spectroscopie de luminescence, complexes du nickel(II), complexes du ruthénium(II), complexes de l'or(I), agrégats de lanthanide(III)

Abstract

Electronic configuration variations induced by the electronic transitions observed in transition metal complexes cause changes in the molecular structure. These changes depend on the electronic configurations of the initial and final states. This thesis shows the relation between such distortions and the electronic structure for different compounds using a combination of electronic and vibrational spectroscopic techniques, electronic structure analyses and X-ray diffraction. The shapes of luminescence and absorption bands can be analyzed using the time dependent theory of spectroscopy to obtain the type, the energy and the structure of the excited state. This type of calculation allows us to study the effect of the electronic configuration of the excited state in d-d absorption transitions for tetrahedral nickel(II) complexes. Application of external pressure on a sample induces structural change of the ground state. This distortion influences the energy of the transitions which allows us to explore the precise nature of the excited states of ruthenium(II) bipyridine complexes and of gold(I) polymers. The f-f transitions induce little to no distortion and are only slightly influenced by the structure of the complex. Such transitions were studied for a series of lanthanide(III) clusters.

Keywords : absorption spectroscopy, luminescence spectroscopy, nickel(II) complexes, ruthenium(II) complexes, gold(I) complexes, lanthanide(III) clusters

Table des matières

Résumé ..... **iii**

Abstract ..... **iv**

Table des matières ..... **v**

Liste des tableaux ..... **ix**

Liste des figures ..... **xiv**

Liste des Annexes ..... **xxv**

Liste des Abbréviations ..... **xxvi**

Chapitre 1 Introduction **1**

1.1 Mise en contexte 1

1.2 Structure de la thèse 2

Chapitre 2 Partie théorique **5**

2.1 Notions de base de spectroscopie 5

2.1.1 Spectroscopies vibrationnelles *6*

2.1.2 Spectroscopies électroniques (absorption et émission) *7*

Règle de Laporte (la parité du moment dipolaire) 10

Les transitions de spin 11

Transition 2 électrons 1 photon 11

2.1.3 Phénomènes spectroscopiques étudiés *12*

Origine vibronique et « bandes chaudes » 12

Couplage spin-orbite 13

Raman de résonance 14

2.2 Modèles théoriques 15

2.4.1 Modèle du recouvrement angulaire *15*

2.4.2 Théorie dépendante du temps *16*

2.4.3 Chimie quantique *18*

Chapitre 3 Partie expérimentale **20**

3.1 Spectroscopie Raman 20

3.2 Spectroscopie d'absorption 20

3.3 Spectroscopie de luminescence 21
3.4 Mesures à température contôlée 22
3.5 Mesures à pression variable 22
3.6 Caractérisation cristallographique 23
3.7 Logiciels de calculs 24

Chapitre 4 Déformation d'états excités de complexes de Ni(II) tétraédrique 25

4.1 Introduction 25
4.2 Partie expérimentale 28
4.2.1 Synthèse 28
$(NEt_4)_2[NiX_4]$ 28
$(NEt_4)_2[NiX_3(PPh_3)]$ 28
4.2.2 Structures cristallographiques 30
$(NEt_4)_2[NiX_4]$ (X^- : Cl^-, Br^-) 30
$(NEt_4)[NiX_3(PPh_3)]$ (X^- : Cl^-, Br^-) 36
4.3 Résultats spectroscopiques 39
4.3.1 Spectroscopie Raman 39
4.3.2 Spectroscopie d'absorption visible proche-infrarouge 44
4.4 Modèles théoriques 48
4.4.1 Modèle du recouvrement angulaire 48
Déformations 49
Couplage Spin-Orbite 56
4.4.2 Théorie dépendante du temps 63
Modélisation de plusieurs modes normaux 63
Modélisation de plusieurs états couplés 74
4.4.3 Calculs théoriques 78
4.5 Conclusion 80

Chapitre 5 Spectroscopie de luminescence et transitions de phases de complexes $[Ru(II)(bipy)(CN)_4]^{2-}$ 81

5.1 Introduction 81
5.2 Résultats spectroscopiques 83

5.2.1 Spectroscopie d'émission *83*

5.2.2 Spectroscopie Raman *85*

5.2.3 Variation de la pression *87*

5.3 Discussion 95

5.4 Conclusion 96

Chapitre 6 Sensibilité de l'état excité des polymères d'or(I) 97

6.1 Introduction 97

6.2 Partie expérimentale 98

6.3 Résultats spectroscopiques 100

6.3.1 Variation de la température *100*

6.3.2 Variation de pression *105*

6.3.3 Spectroscopie d'absorption *110*

6.4 Calculs théoriques 112

6.4.1 Étude structurale et vibrationnelle *112*

6.4.2 Étude TD-DFT *114*

6.5 Discussion 119

6.5.1 Déplacement bathochromique *119*

6.5.2 Les différents états émissifs. *121*

6.5.3 Largeur de la bande *123*

6.6 Conclusion 125

Chapitre 7 Spectroscopie de luminescence de nouveaux agrégats de lanthanides 127

7.1 Introduction 127

7.2 Partie expérimentale 129

7.2.1 Synthèses *129*

Ln_9 : $Ln_9(acac)_{16}(\mu^3\text{-}OH)_8(\mu^4\text{-}OH)(\mu^4\text{-}O)$ 130

$Y_{9-x}Ln_x$: $Y_{9-x}Ln_x(acac)_{16}(\mu^3\text{-}OH)_8(\mu^4\text{-}OH)(\mu^4\text{-}O)$ 130

Ln_8 : $Ln_8(acac(t\text{-}Bu)_2)_{10}(\mu^3\text{-}OH)_{12}(\mu^4\text{-}O)$ 130

Ln_5: $Ln_5(acac(Ph)_2)_{10}(\mu^3\text{-}OH)_4(\mu^4\text{-}OH)$ 131

7.2.2 Structures cristallographiques des agrégats dopés *131*

7.3 Résultats spectroscopiques 138

7.3.1 Spectroscopie Raman *138*
Complexe Ln_9 138
Complexe Ln_8 141
Complexe Ln_5 143
7.3.2 Luminescence *145*
Europium(III) 145
Terbium(III) 154
Complexes du ligand $acac(Ph)_2$ 156
7.4 Conclusion 158
Chapitre 8 Conclusions 160
8.1 Contribution à l'avancement des sciences 160
8.2 Travaux futurs 162
Remerciements 163
Bibliographie 164

Liste des tableaux

Tableau 1.1 Aperçu global de la thèse 4

Tableau 4.1 Caractérisation spectroscopique des produits de synthèse. Les valeurs d'absorptivité molaire ($cm^{-1}M^{-1}$) sont entre parenthèse. 29

Tableau 4.2 Paramètres cristallographiques importants pour les structures des composés $(NEt_4)_2[NiX_4]$. 30

Tableau 4.3 Paramètres cristallographiques importants pour les structures des composés $(NEt_4)[NiX_3P]$. 36

Tableau 4.4 Distances et angles importants pour l'anion complexe des composés $(NEt_4)[NiX_3(PPh_3)]$ 37

Tableau 4.5 Symétrie des transitions vibrationnelles permises en spectroscopie Raman et en spectroscopie IR selon la symétrie du complexe. 39

Tableau 4.6 Attribution des pics Raman des complexes $(NEt_4)_2[NiCl_4]$ et $(NEt_4)_2[NiBr_4]$ 42

Tableau 4.7 Attribution des pics Raman des complexes $(NEt_4)[NiCl_3(PPh_3)]$ et $(NEt_4)_2[NiBr_3(PPh_3)]$ 42

Tableau 4.8 Constantes de force des modes vibrationnels de symétrie a1 pour les composés $(NEt_4)_2[NiX_4]$ 43

Tableau 4.9 Paramètres approximatifs de force des ligands (10Dq) et de répulsion électronique (B) pour les spectres en solution. La signification de E_1 et E_2 est expliquée aux équations 4.2 et 4.3 47

Tableau 4.10 Variation des étiquettes de symétrie T_d selon la déformation subie par le composé. 50

Tableau 4.11 Paramètres AOM pour les ions $[NiX_4]^{2-}$ provenant des spectres de cristaux de $(NEt_4)_2[NiX_4]$ à basse température (5 K). Le terme ∠X-Ni-X représente les deux angles dont les médiatrices des segments X-X sont parallèles à l'axe S_4. Ces angles sont représentés à la figure 4.2 50

Tableau 4.12 Configurations électroniques de l'état fondamental et des états provenant d'excitation de deux électrons dans les composés $[NiX_4]^{2-}$. Le terme ∠X-Ni-X représente les deux angles dont les médiatrices des segments X-X sont parallèles à l'axe S_4. Ces angles sont représentés à la figure 4.2 53

Tableau 4.13 Paramètres AOM optimisés pour les ions $[NiX_3(PPh_3)]^{1-}$. 54

Tableau 4.14 Configurations électroniques de l'état fondamental et des états provenant d'excitation de deux électrons dans les composés $[NiX_3(PPh_3)]^{1-}$. 56

Tableau 4.15 Étiquettes de symétrie des états résultants du couplage spin-orbite 57

Tableau 4.16 Paramètres AOM pour les ions $[NiX_4]^{2-}$ provenant des spectres de cristaux de $(NEt_4)_2[NiX_4]$ à basse température (5 K). Le terme ∠X-Ni-X représente les deux angles dont les médiatrices des segments X-X sont parallèles à l'axe S_4. Ces angles sont représentés à la figure 4.2 57

Tableau 4.17 Configurations électroniques de l'état fondamental et des états provenant d'excitation de deux électrons dans les composés $[NiX_4]^{2-}$. Le terme ∠X-Ni-X représente les deux angles dont les médiatrices des segments X-X sont parallèles à l'axe S_4. Ces angles sont représentés à la figure 4.2 59

Tableau 4.18 Paramètres AOM optimisés pour les ions $[NiX_3(PPh_3)]^{1-}$. 61

Tableau 4.19 Configurations électroniques de l'état fondamental et des états provenant d'excitation de deux électrons dans les composés $[NiX_3(PPh_3)]^{1-}$. 62

Tableau 4.20 Symétrie des modes vibrationnels permettant les phénomènes de progressions et d'origines vibroniques. Les deux rangées (B_2 et E) correspondent à la symétrie de la lumière interagissant avec un composé de symétrie D_{2d}. 63

Tableau 4.21 Fréquence de vibration et distorsion suivant le mode normal pour la bande ^1E du $(NEt_4)_2[NiCl_4]$. Les paramètres OV représentent l'intensité relative de l'origine vibronique comparativement à l'origine électronique. Les fréquences expérimentales sont tirées des études Raman. 65

Tableau 4.22 Fréquence de vibration et distorsion suivant le mode normal pour la bande $^3A_2$du $(NEt_4)_2[NiCl_4]$. Les paramètres OV représentent l'intensité relative de l'origine vibronique comparativement à l'origine électronique. Les fréquences expérimentales sont tirées des études Raman. 68

Tableau 4.23 Fréquence de vibration et distorsion suivant le mode normal pour la bande $^1T_2$du $(NEt_4)_2[NiCl_4]$. Les paramètres OV représentent l'intensité relative de l'origine vibronique comparativement à l'origine électronique. Les fréquences expérimentales sont tirées des études Raman. 69

Tableau 4.24 Fréquence de vibration et distorsion suivant le mode normal pour la bande ^1E du $(NEt_4)_2[NiBr_4]$. Les paramètres OV représentent l'intensité relative de l'origine vibronique comparativement à l'origine électronique. Les fréquences expérimentales sont tirées des études Raman. 72

Tableau 4.25 Décalages géométriques calculés pour différentes transitions d'absorption observées pour les composés $(NEt_4)_2[NiX_4]$ à basse température. Le nombre d'électrons excités est aussi indiqué. 73

Tableau 4.26 Paramètres géométriques des structures optimisées de l'ion $[NiCl_4]^{2-}$ obtenues à l'aide de calculs théoriques. La nature des angles Cl-Ni-Cl sont décrient à la figure 4.2 78

Tableau 4.27 Fréquences calculées pour une structure fixe correspondant à la structure cristallographique..... **Error! Bookmark not defined.**

Tableau 4.28 Fréquences calculées pour les structures optimisées obtenues par calculs théoriques. 79

Tableau 5.1 Énergie du maximum de l'émission à la température de la pièce et paramètres de la modélisation de l'émission à basse température..... 84

Tableau 5.2 Variation des fréquences des modes d'étirement CN. L'équation linéaire suivante est utilisé $\nu(P) = a + bP$ où a est en cm^{-1} et b est en cm^{-1}/kbar. ... 91

Tableau 6.1 Paramètres géométriques des structures optimisées de tétramères (fonctionnelle : PBEPBE; base : Lanl2dz)..... 113

Tableau 6.2 Assignation des modes vibrationnels à l'aide de calculs DFT (fonctionnelle : PBEPBE; base : Lanl2dz). 113

Tableau 6.3 Distance entre les deux atomes d'or des extrémités de la chaîne Au-Au-Au-Au à l'équilibre 118

Tableau 7.1 Données cristallographiques des structures des agrégats Y_9 dopés en Pr(III), Dy(III), Tb(III) et Yb(III)..... 132

Tableau 7.2 Données cristallographiques des structures des agrégats Y_9 dopés en Eu(III) 133

Tableau 7.3 Longueur de liaisons métal–ligands (en Å) pour la position centrale (Ln_c) et les positions périphériques (Ln_p) pour certains des agrégats dopés $Y_{9-x}Ln_x$ étudiés. 135

Tableau 7.4 Attribution de certains pics Raman des complexes Ln_9 de formule chimique $Ln_9(acac)_{16}(\mu^3\text{-}OH)_8(\mu^4\text{-}(O,OH))_2$. Seuls les pics le plus intenses sont indiqués. 139

Tableau 7.5 Attribution des pics Raman des complexes Ln_8 de formule chimique $Ln_8(acac(t\text{-}Bu)_2)_{10}(\mu^3\text{-}OH)_{12}(\mu^4\text{-}O)$. Seuls les pics le plus intenses sont indiqués. 141

Tableau 7.6 Assignation des pics Raman des complexes Ln_5 de formule chimique $Ln_5(acac(Ph)_2)_{10}(\mu^3\text{-}OH)_4(\mu^4\text{-}OH)$. Seuls les pics le plus intenses sont indiqués. 143

Table 7.7 Multiplicité des transitions de luminescence pour différentes symétries. Le nombre de transitions permises est inscrit entre paranthèse (dipôle électrique seulement, dipôle magnétique, les deux simultanement) 148

Tableau 7.8 Comparaison entre l'énergie de la transition $^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$ calculée et expérimentale pour les différents centres émissifs possible. 151

Liste des figures

Figure 2.1 représentations du processus d'absorption infrarouge (A) et de diffusion Raman (B). 6

Figure 2.2 Représentation des processus d'absorption et d'émission entre deux états électroniques ainsi que l'origine électronique (E_{00}) et la forme des bandes correspondantes. 8

Figure 2.3 Schéma des fonctions propres vibrationnelles ν_0, ν_1 et ν_2 (A) ainsi que le recouvrement entre ν_0 et ν_1 pour deux puits superposés (B) et deux puits décalés (C). Dans le dernier cas, l'intégration du recouvrement sera non-nul puisque la partie positive n'est pas égal à la partie négative. 9

Figure 2.4 Diagramme des surfaces d'énergie potentielle d'une transition électronique dans le cas où $\Delta Q = 0$ (A) et $\Delta Q \neq 0$ (B). Les spectres d'absorption correspondant à ces situations sont représentés à leurs droites. 9

Figure 2.5 Le phénomène d'origine vibronique (A) où E_{00} est interdit alors que E_{01} est permis, ainsi que le phénomène de « bandes chaudes » (B) avec la transition E_{10} permise. 13

Figure 2.6 Dans un complexe D_{2d}, le couplage spin-orbite scinde l'état ^3E en 5 composantes dont une peut coupler avec un état de spin différent. 14

Figure 2.7 Diagramme des orbitales moléculaires d'un complexe de métal de transition selon la nature des interactions avec les ligands. 15

Figure 2.8 Interactions anti-liante entre une orbitale d du métal et une orbitale p du ligand selon l'orientation de ce dernier. À des angles non-idéaux, les interactions sont complexes. 16

Figure 2.9 Représentation du traitement dépendant du temps pour la modélisation d'une bande d'absorption. 18

Figure 4.1 Diagrammes Tanabe-Sugano[34] pour les complexes d^8 tétraédrique (A) et d^8 octaédrique (B) obtenus à l'aide du modèle de recouvrement angulaire (B = 1080 cm^{-1} et C = 4B)..... 26

Figure 4.2 Représentation de la distorsion tétragonale du complexe $[NiCl_4]^{2-}$. L'axe S_4 restant est représenté par la flèche. Les deux angles Cl-Ni-Cl dont les médiatrices des segments Cl-Cl sont parallèles à l'axe S_4 (A) et les quatre angles dont les médiatrices sont perpendiculaires à l'axe S_4 (B). 31

Figure 4.3 Dessin ORTEP de l'anion du composé $(NEt_4)_2[NiBr_4]$ à 230 K montrant la numérotation adoptée. Les ellipsoïdes sont représentés à 30% de probabilité. L'axe de rotation 4 est ici vertical. 32

Figure 4.4 Évolution des paramètres (axe a≈b; axe c; β≈90°) et du volume de la maille lors de la variation de température. Le volume des mailles à basse température fut divisé par 8 (Z^{BT}/Z^{HT}) pour fin de comparaison (Z^{HT} = 2). 33

Figure 4.5 Schéma représentant la superstructure (A) et son effet sur les diagrammes de diffraction des rayons X (B). Correspondance entre une petite maille (≥220 K) et la grande maille pour le composé $(NEt_4)_2[NiBr_4]$..... 34

Figure 4.6 Représentation d'un maclage pseudo-mérohèdrique. Les flèches représentent le sens de la déformation présente à l'intérieur de la maille. 34

Figure 4.7 Relation entre le désordre du cation et de l'anion dans la structure du composé $(NEt_4)[NiBr_3(PPh_3)]$ 37

Figure 4.8 Dessin ORTEP de l'anion du composé $(NEt_4)[NiBr_3(PPh_3)]$ montrant la numérotation adoptée. Les ellipsoïdes sont représentés à 30% de probabilité alors que les hydrogènes sont de tailles arbitraires. L'axe de rotation 3 est ici vertical..... 38

Figure 4.9 Représentation et étiquettes de symétrie des modes vibrationnels d'un composé XY_4 tétraédrique. Les modes ν_1 et ν_3 sont des étirements X-Y alors que ν_1 et ν_3 sont des déformations. 39

Figure 4.10 Spectres Raman des composés $(NEt_4)_2[NiCl_4]$ et $(NEt_4)_2[NiBr_4]$. L'encadré représente la région des bas déplacements Raman pour le complexe $(NEt_4)_2[NiCl_4]$. Les flèches indiquent les modes vibrationnels les plus influencés par la substitution des ligands. 40

Figure 4.11 Spectres Raman des composés $(NEt_4)[NiCl_3(PPh_3)]$ et $(NEt_4)_2[NiBr_3(PPh_3)]$. Les flèches indiquent les modes vibrationnels les plus influencés par la substitution des ligands..... 41

Figure 4.12 Spectres des complexes $(NEt_4)_2[NiCl_4]$ et $(NEt_4)_2[NiBr_4]$ en solution d'acétonitrile. 44

Figure 4.13 Spectres des complexes $(NEt_4)[NiCl_3(PPh_3)]$ et $(NEt_4)[NiBr_3(PPh_3)]$ en solution d'acétonitrile..... 45

Figure 4.14 Spectres de réflectance diffuse de la région $^3T_1 \rightarrow {}^3T_2$ et $^3T_1 \rightarrow {}^3A_2$ des complexes $(NEt_4)[NiCl_3(PPh_3)]$ et $(NEt_4)[NiBr_3(PPh_3)]$ à l'état solide..... 46

Figure 4.15 Spectre d'absorption de monocristaux du $(NEt_4)_2[NiCl_4]$ à basse température (5K) et diagramme Tanabe-Sugano. Les paramètres de Racah ont été optimisées ($B = 787\ cm^{-1}$ et $C = 3545\ cm^{-1}$) 48

Figure 4.16 Déformation tétragonale d'un complexe d^8 tétraédrique. L'étirement tétragonal amène la levée de dégénérescence de l'état fondamental $^3T_1$. 49

Figure 4.17 Variation de l'énergie des états selon la déformation tétragonale dans la région des singulets de haute énergie. Les énergies des états ont été obtenues à l'aide du modèle de recouvrement angulaire. 52

Figure 4.18 Variation de l'énergie des états lors de la substitution d'un ligand halogénure par la triphénylphosphine dans un tétraèdre parfait. Les paramètres B (750 cm^{-1}) et C (2800 cm^{-1}) restent constants. Pour le complexe $[NiX_4]^{2-}$, les valeurs de e_σ et e_π de chacun des ligands sont 4000 cm^{-1} et 1000 cm^{-1} respectivement. Afin de représenter la substitution par une phosphine, les paramètres e_σ et e_π d'un seul des ligands tendent vers 5000 cm^{-1} et -1000 cm^{-1} respectivement. 55

Figure 4.19 Diagramme des états électroniques pour un complexe tétraédrique de type $[NiCl_4]^{2-}$. Les états similaires aux états provenant d'une transition à deux électrons [^1E = E (A) et $^3A_2$ = T_2 (B)] sont mis en évidence. Les lignes pointillées verticales représentent la valeur de Δ_{tet} approximative pour le composé $[NiCl_4]^{2-}$. 58

Figure 4.20 Modélisation à l'aide de la théorie dépendante du temps des différentes composantes de la transition $A_1(^3T_1) \rightarrow A_1$ et $B_1(^1E)$ observée dans le spectre du composé $(NEt_4)_2[NiCl_4]$ 64

Figure 4.21 Tentatives de modélisations de la transition $^3T_1(e^4t_2^4) \rightarrow {}^3A_2(e^2t_2^6)$ [ΔQ = 1,4 (A); ΔQ = 1,6 (B)] et comparaison des progressions 00 et 01 (C). 66

Figure 4.22 Modélisation à l'aide de la théorie dépendante du temps des différentes composantes de la transition $A_1(^3T_1) \rightarrow E$ et $B_2(^3A_2)$ observée dans le spectre du composé $(NEt_4)_2[NiCl_4]$ 67

Figure 4.23 Modélisation à l'aide de la théorie dépendante du temps des différentes composantes de la transition $A_1(^3T_1) \rightarrow E$ et $B_2(^1T_2)$ observée dans le spectre du composé $(NEt_4)_2[NiCl_4]$ 69

Figure 4.24 Modélisation à l'aide de la théorie dépendante du temps des différentes composantes de la transition $A_1(^3T_1) \rightarrow A_1$ et $B_1(^1E)$ observée dans le spectre du composé $(NEt_4)_2[NiBr_4]$ 71

Figure 4.25 Transitions électroniques d-d et transfert de charge présents dans le complexe $(NEt_4)_2[NiBr_4]$. 72

Figure 4.26 Potentiels diabatiques et adiabatiques des états de symétrie A_1 (A), E (B) et T_2 (C) du composé tétraédrique $[NiCl_4]^{2-}$. Le mode normal étudié correspond à l'étirement totalement symétrique. 76

Figure 4.27 Spectres calculées à l'aide de la théorie dépendante du temps pour les transitions vers les états de différentes symétries et spectre d'absorption expérimental du composé $(NEt_4)_2[NiCl_4]$ à basse température (5K). 77

Figure 4.28 Schéma des orbitales moléculaires calculées avec la fonctionnelle PBEPBE et la base 6311++g(3df,3pd) pour la structure cristallographique du $[NiCl_4]^{2-}$. Les trois orbitales du haut sont les t_2 (d_{xy}, d_{xz} et d_{yz}) dans une représentation T_d alors que les deux du bas sont les e (d_z2 et $d_x2_{-y}2$). L'enveloppe correspond à une valeur d'isodensité électronique de 0,02 unité atomique. 79

Figure 5.1 Structures cristallographiques des composés $K_2[Ru(bipy)(CN)_4]\cdot 3H_2O$ (A), $Cs_2[Ru(bipy)(CN)_4]\cdot 2H_2O$ (B), $Li_2[Ru(bipy)(CN)_4]\cdot 6H_2O$ (C) et $Ba[Ru(bipy)(CN)_4]\cdot 6H_2O$ (D). Les images sont tirées de la référence 60. ... 82

Figure 5.2 Spectres d'émission ($\lambda_{exc.}$ = 488 nm) des sels de potassium, lithium, césium et baryum à la température de la pièce (A) et à 80 K (B). Les modélisations des bandes de luminescence à l'aide de la théorie dépendante du temps sont représentées par les lignes en pointillées 84

Figure 5.3 Spectres Raman ($\lambda_{exc.}$ = 785 nm) à température de la pièce pour les composés $M_2[Ru(bipy)(CN)_4]\cdot xH_2O$ (M = ½Ba^{2+}, Cs^+, K^+ ou Li^+). La plage spectrale des étirements CN est présentée en encadré. 85

Figure 5.4 Spectre Raman ($\lambda_{exc.}$ = 785 nm) du composé $Ba[Ru(bipy)(CN)_4]\cdot 6H_2O$ à différentes températures. 86

Figure 5.5 Spectres Raman des composés $K_2[Ru(bipy)(CN)_4]\cdot 3H_2O$ (A) et $Cs_2[Ru(bipy)(CN)_4]\cdot 2H_2O$ (B) à différentes pressions ($\lambda_{exc.}$ = 785 nm; T = 293K)..... 88

Figure 5.6 Spectres Raman des composés $Li_2[Ru(bipy)(CN)_4]\cdot 6H_2O$ (A) et $Ba[Ru(bipy)(CN)_4]\cdot 6H_2O$ à différentes pressions ($\lambda_{exc.}$ = 785 nm; T = 293K). 89

Figure 5.7 Aires relatives des pics caractéristiques de la phase à basse pression ( ) et de la phase à haute pression ( ) pour les composés $K_2[Ru(bipy(CN)_4]\cdot 3H_2O$ (A), $Cs_2[Ru(bipy(CN)_4]\cdot 2H_2O$ (B), $Li_2[Ru(bipy(CN)_4]\cdot 6H_2O$ (C) et $Ba[Ru(bipy(CN)_4]\cdot 6H_2O$ (D). Aux figures 5.5 et 5.6, les pics de la phase à basse pression étaient représentés par les symboles blancs alors que ceux de la phase à haute pression était représenté par les symboles noires. 90

Figure 5.8 Spectres d'émission des composés $K_2[Ru(bipy)(CN)_4]\cdot 3H_2O$ (haut) et $Cs_2[Ru(bipy)(CN)_4]\cdot 2H_2O$ (bas) à différentes pression. Les pics fins à ~14 500 cm^{-1} proviennent de la luminescence du rubis. Les valeurs de E_{max} ont été obtenues à l'aide de formes de Voigt ajustées aux spectres. 92

Figure 5.9 Spectres d'émission des composés $Li_2[Ru(bipy)(CN)_4]\cdot 6H_2O$ (haut) et $Ba[Ru(bipy)(CN)_4]\cdot 6H_2O$ (bas) à différentes pression. Les pics fins à ~14 500 cm^{-1} proviennent de la luminescence du rubis. Les valeurs de E_{max} ont été obtenues à l'aide de formes de Voigt ajustées aux spectres. 93

Figure 5.10 Valeurs de l'origine électronique de luminescence déterminé à l'aide de la théorie dépendante du temps pour les sels de K^+ (A) et de Ba^{2+} (B) 94

Figure 5.11 Configuration électronique de l'état fondamental (A) et de l'état excité émissif (B). 96

Figure 6.1 Les ligands dithiocarbamates : le diéthyldithiocarbamate (A) et le pyrolidinedithiocarbamate (B). 98

Figure 6.2 Représentation du complexe polymérique $[Au_2(edtc)_2]_n$. Les données proviennent de la référence 74. Pour une plus grande clarté, les atomes d'hydrogènes ont été omis. 99

Figure 6.3 Spectres de luminescence des composés cristallins $[Au_2(edtc)_2]$ (A) et $[Au_2(pdtc)_2]$ (B) à température variable. Les graphiques en encadrés représentent l'intensité totale de ces bandes..... 101

Figure 6.4 Variation de la forme des bandes de luminescence selon la température pour les composés $[Au_2(edtc)_2]$ (A) et $[Au_2(pdtc)_2]$ (B). Les valeurs de E_{max} (formes de Voigt ajustées aux spectres) et de l'intensité relative des deux composantes (haute énergie : ; basse énergie :) sont en encadré. 102

Figure 6.5 Durée de vie de luminescence à 5 K pour le composé $[Au_2(edtc)_2]$ ainsi que le spectre de luminescence obtenu à cette température. 103

Figure 6.6 Spectroscopie Raman ($\lambda_{exc.}$ = 785 nm) des composés $[Au_2(edtc)_2]$ (A) et $[Au_2(pdtc)_2]$ (B) à différentes températures. 104

Figure 6.7 Spectres de luminescence des complexes $[Au_2(edtc)_2]$ (A) et $[Au_2(pdtc)_2]$ (B) à différentes pressions ($\lambda_{exc.}$ = 488 nm; T = 293K). Les pics fins à ~14 500 cm^{-1} proviennent de la luminescence du rubis. 106

Figure 6.8 E_{max} de luminescence des composés $[Au_2(edtc)_2]$ (A) et $[Au_2(pdtc)_2]$ (B) en fonction de la pression. Les courbes en trait plein représentent le déplacement non-linéaire observé alors que les traits pointillés sont les régressions linéaires effectuées afin de déterminer leurs pentes..... 107

Figure 6.9 Spectres Raman ($\lambda_{exc.}$ = 785 nm; T = 293K) des composés $[Au_2(edtc)_2]$ (A) et $[Au_2(pdtc)_2]$ (B) à différentes pressions. L'encadré montre un pic se dédoublant avec la pression. 109

Figure 6.10 Spectres d'absorption et de luminescence des complexes $[Au_2(edtc)_2]$ (A) et $[Au_2(pdtc)_2]$ (B) 111

Figure 6.11 Orbitales moléculaires obtenues des calculs DFT (fonctionnelle : PBEPBE; base : Lanl2dz). (A) Orbitale HOMO, (B) orbitale LUMO de caractère $\sigma intra * \sigma inter$, (C) orbitale LUMO centrée sur le ligand et (D) orbitale LUMO de caractère $\sigma intra\sigma inter *$. L'enveloppe correspond à une valeur d'isodensité électronique de 0,02 unité atomique. 115

Figure 6.12 Modes normaux d'étirement Au-Au de symétrie a_1. Le mode à 38 cm^{-1} (A) et le mode à 117 cm^{-1} (B). 116

Figure 6.13 Évolution des énergies des états excités de la molécule $[Au_2(edtc)_2]_2$ lors de la distorsion le long du mode vibrationnel à 38 cm^{-1} (A) et 117 cm^{-1} (B). Les symboles $(^3\Gamma)$ et $(^1\Gamma)$ correspondent aux états excités provenant de la transition centrée sur les métaux $MC_{interdière}$. Le représente l'état triplet provenant de la transition $MC_{intradière}$. Les correspondent à différents états singulet et triplet provenant de transitions MLCT. 117

Figure 6.14 Puits d'énergie potentielle des différents états du composé $[Au_2(edtc)_2]_2$. Selon les modes normaux à 38 cm^{-1} (A) et 117 cm^{-1} (B) La signification des symboles est décrite à la figure 6.13. 118

Figure 6.15 Diagramme d'orbitales moléculaires de complexes d'or(I) ainsi que de dimères de conformation périplanaire et orthogonale. La nature de l'interaction métal-ligand est écrite en noir alors que le caractère métal-métal est écrit en rouge. 120

Figure 6.16 Diagramme de l'état électroniques fondamental et des états émissifs. Les énergies d'activation de la transition entre les états émissifs sont représentées par les accolades. 122

Figure 6.17 Effet de la pression sur la distorsion entre deux états selon le mode vibrationnel d'étirement Au-Au. 124

Figure 6.18 Description du phénomène de Raman de résonance induit par la pression. Déplacement bathochromique de la bande d'absorption vers la longueur d'onde d'excitation (A) ce qui amène l'augmentation d'intensité de certains pics Raman (B). 125

Figure 7.1 Déprotonation d'un ligand β-dicétone (A) et différents modes de coordination observés dans les agrégats étudiés (B). Le ligand β-dicétone peut être substitué (R : Me, *t*-Bu, Ph) 128

Figure 7.2 Les motifs de base structuraux des agrégats à cinq lanthanides (A) et des agrégats à neuf lanthanides (B). Les atomes d'oxygènes des ligands hydroxo sont montrés en rouge alors que les atomes d'oxygènes des ligands β-dicétone sont montrés en bleu. Certains atomes sont omis pour une plus grande clarté. 129

Figure 7.3 Représentation générale des agrégats à neuf centres métalliques. Le complexe $C_{80}H_{129}O_{46}Pr_{0,43}Y_{8,57}$ a été choisi pour cette figure. 134

Figure 7.4 La géométrie de coordination de l'ion lanthanide central (A) et périphérique (B) des complexes $[Ln_9(acac)_{16}(\mu^3\text{-}OH)_8(\mu^4\text{-}O)(\mu^4\text{-}OH)]$. Les ions lanthanides sont en vert alors que les atomes d'oxygène sont en rouge. Les traits pointillés représentent les liaisons chimiques alors que les traits pleins servent à représenter le polyèdre formé. 135

Figure 7.5 Distribution des différents lanthanides dans les agrégats dopés en Pr(III) et en Yb(III) 136

Figure 7.6 Spécificité du dopage dans les composés Y_9:Ln 137

Figure 7.7 Spectres Raman des complexes $Ln_9(acac)_{16}(\mu^3\text{-}OH)_8(\mu^4\text{-}OH)(\mu^4\text{-}O)$ ($\lambda_{exc.}$ = 514,5 nm; T = 293K) 140

Figure 7.8 Spectres Raman des complexes $Ln_8(acac(t\text{-}Bu)_2)_{10}(\mu^3\text{-}OH)_{12}(\mu^4\text{-}O)$ ($\lambda_{exc.}$ = 514,5 nm; T = 293K) 142

Figure 7.9 Spectres Raman des complexes $Ln_5(acac(Ph)_2)_{10}(\mu^3\text{-}OH)_4(\mu^4\text{-}OH)$ ($\lambda_{exc.}$ = 514nm; T = 293K) 144

Figure 7.10 Schéma des transitions d'émission possibles pour les complexes d'Eu(III) suivant une excitation laser (488 nm ou 514,5 nm) représentée par la flèche ascendante. 146

Figure 7.11 Spectre d'émission à basse température des composés de l'ion Eu(III) ($\lambda_{exc.}$ = 488 nm; T = 85 K) 149

Figure 7.12 Effet de la température sur le spectre de luminescence du complexe Eu_8 ($\lambda_{exc.}$ = 488 nm) La région spectrale correspondant à la transition $^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$ est montré en encadré. 150

Figure 7.13 Spectres de luminescence à basse température (T = 80 K) des complexes $Y_{9-x}Eu_x$ (% en ions europium) permettant d'observer la signature spectrale de l'ion central (flèches). 152

Figure 7.14 Comparaison des ratios obtenus par la luminescence et par la cristallographie. Ic/Ip = (Aire pic)/[(Aire bande $^5D_0 \rightarrow {}^7F_n$)-(Aire pic)]. L'aire des pics et des bandes ont été obtenus l'aide de formes de Voigt ajustées aux différents spectres. 153

Figure 7.15 Schéma des états électroniques et transitions de luminescence possible pour les complexes de Tb(III) suivant une excitation laser (488 nm) représentée par la flèche ascendante en trait plein. Une longueur d'onde de 514,5 nm, représentée par la flèche ascendante pointillée, n'est pas suffisante pour exciter le centre métallique. 154

Figure 7.16 Spectre d'émission à basse température des composés de l'ion Tb(III) ($\lambda_{exc.}$ = 488 nm; T = 85 K) 155

Figure 7.17 Luminescence du complexe Tb_8 à différentes températures. 156

Figure 7.18 Schéma des puits d'énergie potentielle pour les complexes contenant le ligand acac$(Ph)_2$. La courbe en pointillés représente un état centré sur le ligand. Les processus de photosensibilisation (A) et de désactivation (B) de la luminescence des terres rares sont illustrés. 157

Figure 7.19 Luminescence des complexes $Ln_5(acac(Ph)_2)_{10}(\mu^3\text{-}OH)_4(\mu^4\text{-}OH)$ ($\lambda_{exc.}$ = 514,5 nm; T = 293K) 158

Liste des Annexes

Annexe 1 Spectres d'absorption des composés de nickel(II) A1

Annexe 2 Calcul Dq d^8 tétraédrique A3

Annexe 3 Input AOM pour les différents complexes A4

Annexe 4 Couplage dans un tétraèdre parfait..... A8

Annexe 5 Évolution de la géométrie d'équilibre A10

Annexe 6 Déformation dans un tétraèdre.....A12

Annexe 7 Structures cristallographiques A13

Annexe 8 Structures des agrégats Ln_5 et Ln_8 .....A40

Annexe 9 Distribution dans un agrégat.....A42

Liste des Abbréviations

acac :	Acétylacétonate, 1,3-pentanedione
acac$(Ph)_2$:	1,3-diphenyl-1,3-propanedione
acac$(t\text{-}Bu)_2$:	2,2,6,6-tetraméthyl-3,5-heptanedione
AOM :	Modèle du recouvrement angulaire (*Angular Overlap Model*)
APC	Anti-Prisme Carré
d-APC	Anti-Prisme Carré distordu
DFT :	Théorie de la fonctionnelle de densité (*Density Functional Theory*)
edtc :	diéthyl dithiocarbamate
HOMO :	Orbitale moléculaire remplie de plus haute énergie (*Highest Occupied Molecular Orbital*)
IR :	Infrarouge
LUMO :	Orbitale moléculaire vide de plus basse énergie (*Lowest Unnocupied Molecular Orbital*)
pdtc :	pyrolidine dithiocarbamate
PTBC	Prisme Trigonal BiCapé
PTMC	Prisme Trigonal MonoCapé
TD-DFT	Théorie de la fonctionnelle de densité dépendante du temps (*Time-Dependent Density Functional Theory*)
UV :	Ultraviolet
VIS :	Visible

Chapitre 1
Introduction

Cette thèse porte sur différents aspects de la structure électronique des composés des éléments de transition qui sont présentement peu compris. L'utilisation d'une diversité de méthodes spectroscopiques et l'application de contraintes externes, surtout pression et température, ont mené à des résultats quantitatifs qui illustrent une gamme de phénomènes.

1.1 Mise en contexte

Le chimiste a souvent imité la nature et dernièrement, un phénomène qui attire beaucoup de recherche est l'utilisation de photons solaires comme source d'énergie.[1,2] Cette énergie peut être réactionnelle et mener à un processus de photodissociation, de photoréactivité ou de photocatalyse. Les domaines étudiant ces processus sont la photochimie et la photophysique.

Un des défis au cœur de ces disciplines est l'utilisation de photons de relativement basse énergie pour former un état excité assez réactif. Le processus photochimique implique couramment la promotion d'un électron vers les orbitales antiliantes. Dans certains cas précis, cette transition est suffisante pour amener la réactivité voulue. Une façon simple d'améliorer ces procédés serait d'amener deux électrons vers les orbitales antiliantes. L'utilisation de deux photons pour effectuer ces deux transferts implique habituellement une très grande concentration de photons, ce qui est difficilement réalisable à l'aide de la lumière solaire. L'utilisation d'un photon pour exciter deux électrons semble prometteuse, mais ces transitions sont interdites ce qui mène à de faibles intensités d'absorption. Des transitions de ce type ont été observées pour plusieurs complexes inorganiques en particulier chez les composés du nickel(II) qui ont été étudiées à maintes reprises dans le passé.[3,4,5] Ces travaux serviront comme point de départ pour notre analyse.

Un second défi consiste à pouvoir moduler l'énergie d'excitation. Cette flexibilité peut à la fois favoriser des processus de transfert et contrôler précisément l'apport énergétique. Ces variations de l'énergie d'états excités est facilement modulable par la modification de la structure d'un composé via la modification de la sphère de coordination. Par contre, une telle réaction ne permet pas un changement continu et précis des énergies et peut amener la perte du processus souhaité si la variation structurale est trop importante. L'application d'une pression externe échappe à cette problématique puisque la nature du composé ne change pas et la modification structurale, consistant à une variation des distances interatomiques peut être fait en continu. L'énergie des états excités de composés polymériques d'or(I) ont montré une grande sensibilité à l'application de pression externe.[6,7]

Les états excités d'une molécule sont des éléments clés dans tout processus photochimique ou photophysique. Leurs caractéristiques électroniques et l'interaction entre les états gouvernent les processus de transfert d'énergie, transfert d'électron, photodissociation et autres photoréactivités. Malheureusement, les états excités ne peuvent être étudiés directement et leurs caractéristiques sont souvent déduites indirectement. La spectroscopie d'absorption et de luminescence sont des outils particulièrement efficaces pour explorer les états excités des molécules. L'allure, l'intensité ainsi que la position des bandes observées sont tous des manifestations de la déformation induite par la transition électronique. Différents modèle théoriques permettent d'en tirer des informations quantitatives sur la structure de l'état excité.

1.2 Structure de la thèse

Le but de la thèse est d'étudier les influences structurales et électroniques influençant les transitions vers les états excités. Étant donné que la nature des états excités est propre à chaque système étudié, plusieurs composés différents ont été analysés. Tel qu'illustré au tableau 1.1, chaque chapitre correspond à l'étude détaillé d'une famille de complexes présentant des caractéristiques spectroscopiques et structurales similaire. Un survol des principes de spectroscopie utilisés est présenté au chapitre 2.

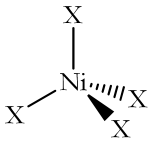
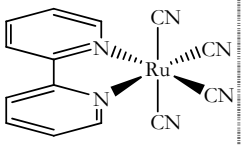
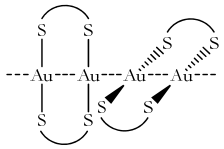
Au chapitre 4, des spectres d'absorption détaillés à basse température de composés tétraédriques de nickel(II) permettront l'étude des transitions d-d amenant la promotion de deux électrons. L'influence des ligands et de la géométrie sur l'intensité de ces transitions seront analysés à l'aide de modèles théoriques simulant les bandes d'absorption. De plus, l'exactitude d'un modèle simple décrivant la distorsion de l'état excité sera évalué.

Le chapitre 5 porte sur les transitions de transfert de charge pour un complexe ionique du ruthénium(II). L'énergie d'émission du composé $[Ru(bipy)(CN)_4]^{2-}$ a la particularité d'être sensible à son environnement. L'application de pression externe sur différents sels permet d'évaluer l'influence des contre-ions et des ligands cyano sur cette sensibilité.

Les énergies d'émission des composés dicyano de l'or(I) ont montré une grande sensibilité vis-à-vis la déformation structurale induite par l'application de pression externe. Une composé de plus simple structure sera étudié au chapitre 6 afin d'éclaircir la nature de l'état excité impliqué dans ce phénomène de bathocrhomisme. Des modèles simples, appuyés par quelques calculs DFT, permettront d'expliquer les observations effectuées pour les différentes techniques spectroscopiques utilisées

Finalement, le chapitre 7 traite d'agrégats de lanthanides dont la structure est modulée par les substituants présents sur le ligand β-dicétone. L'analyse cristallographique de différents agrégats dopés ont montré que les dopages effectués sur ces composés ont la particularité d'être hautement spécifiques. Cette grande modularité structurale a été étudiée par spectroscopie de luminescence de centre métallique Eu(III) et Tb(III).

Tableau 1.1 Aperçu global de la thèse

Chapitre	Métal	Composés	Configuration électronique	Type de transition	Technique expérimentale
4	Ni(II)		d^8	d-d	Absorption Cristallographie
5	Ru(II)		d^6	MLCT	Luminescence
6	Au(I)		d^{10}	d-s	Absorption Luminescence Raman de résonance
7	Ln(III)	Agrégats	f^n	f-f	Luminescence Cristallographie

Chapitre 2
Partie théorique

2.1 Notions de base de spectroscopie

La spectroscopie est l'étude de l'interaction entre la lumière et la matière. Selon la mécanique quantique, l'énergie des molécules possèdent des valeurs discrètes et la nature de ces niveaux est caractéristique du système étudié. La lumière, une onde électromagnétique, peut induire des transitions entre ces différents états. La caractérisation d'une transition se fait en observant l'écart énergétique entre les deux niveaux ainsi que l'intensité de la transition. L'intensité est déterminée par le carré de l'intégrale du moment de transition représenté par l'équation suivante[8] :

$$I \propto \left|\langle \Psi_i | \widehat{M} | \Psi_f \rangle\right|^2 \tag{2.1}$$

I est l'intensité, Ψ_i et Ψ_f sont les fonctions d'ondes de l'état initial et de l'état final alors que $\widehat{M}$ représente l'opérateur du moment de transition. En spectroscopie d'absorption ou d'émission, ce dernier correspond habituellement au moment dipolaire électrique ($\hat{\mu}$) alors que c'est l'opérateur de polarisabilité ($\hat{\alpha}$) qui gouverne l'intensité d'une transition via le processus de diffusion Raman. La théorie des groupes stipule que l'intensité de la transition est nulle sauf lorsque le moment de transition est réductible dans la base totalement symétrique.

Une seconde équation qui sera utilisé dans ce chapitre découle de l'approximation de Born-Oppenheimer. Cette dernière stipule que la fonction d'onde totale peut être factorisée en un terme électronique et un terme nucléaire et l'équation résultante est la suivante.

$$\Psi_i = \chi_i(\mathrm{R_N})\varphi_i(\mathrm{R_N}, \mathrm{r_e}) \tag{2.2}$$

Où Ψ_i est la fonction d'onde totale alors que les termes χ_i et φ_i représentent les fonctions d'onde nucléaire (ou vibrationnelle) et électronique respectivement. Les termes $\mathrm{R_N}$ et $\mathrm{r_e}$ correspondent aux coordonnées des noyaux et des électrons.

2.1.1 Spectroscopies vibrationnelles

La spectroscopie vibrationnelle donne beaucoup d'informations sur la nature et la force de la coordination autour du métal à l'état fondamental. Les deux techniques principalement utilisées sont l'absorption de lumière infrarouge et la spectroscopie Raman. Cette dernière a l'avantage de facilement montrer les transitions à basse fréquences puisqu'elles ne sont pas cachées par les phonons du NaCl, KBr ou CsI utilisés comme matrice pour la spectroscopie infrarouge.

Ces deux méthodes diffèrent énormément malgré qu'elles étudient les mêmes transitions. Tel qu'illustré à la figure 2.1, en spectroscopie infrarouge, l'étude porte sur l'absorption d'ondes électromagnétiques ayant une énergie correspondant à l'écart énergétique entre deux niveaux vibrationnels. En spectroscopie Raman, c'est la lumière diffusée par la matière qui est observée. Par ce processus, l'onde peut perdre de l'énergie correspondant à une transition vibrationnelle (bandes Stokes) ou la gagner (bandes anti-Stokes). La différence d'énergie entre la lumière incidente et la lumière diffusée est nommée déplacement Raman.

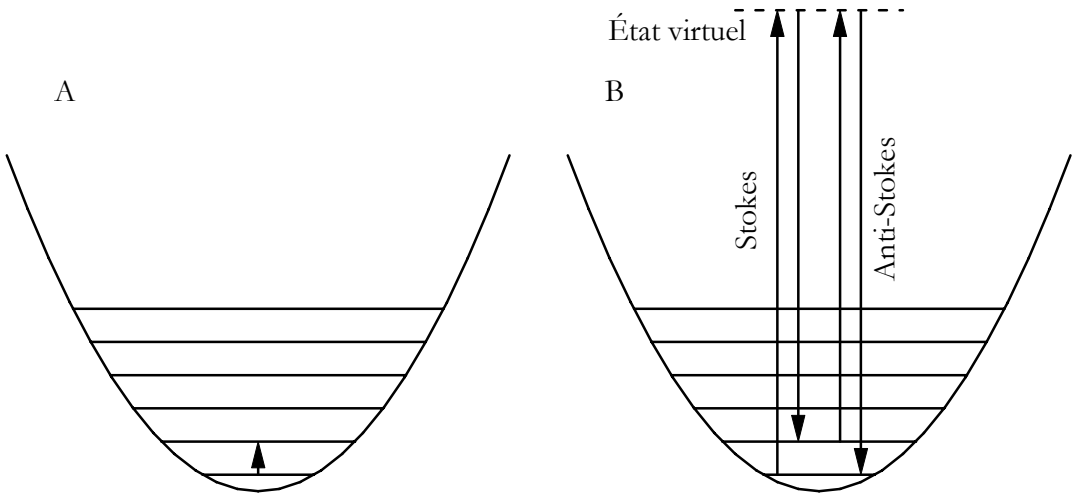


Figure 2.1 représentations du processus d'absorption infrarouge (A) et de diffusion Raman (B).

Normalement, l'absorption de photons infrarouges par la matière s'effectue via l'induction d'un moment dipolaire à la molécule ($\hat{\mu}$). Étant donné la parité et la symétrie du moment

dipolaire, l'équation 2.1 est non-nulle (l'onde électromagnétique est absorbé) lorsque la transition implique un mode vibrationnel de même symétrie que le moment dipolaire. Une équation similaire peut être obtenue pour le processus Raman, où l'opérateur correspondant est la polarisabilité de la molécule ($\hat{\alpha}$). Ces deux opérateurs sont de symétries différentes et donc, l'intensité des processus correspondants est différente selon la nature de la transition étudiée. Une transition active en spectroscopie Raman peut être inactive en spectroscopie infrarouge, et vice-versa.

2.1.2 Spectroscopies électroniques (absorption et émission)

Outre des transitions vibrationnelles, une onde électromagnétique peut induire un changement d'état électronique. Ces transitions impliquent habituellement une lumière se situant dans le spectre visible ou ultraviolet. Comme le montre la figure 2.2, lors de l'absorption de l'onde, la molécule passe vers un état électronique de plus haute énergie nommé état excité. Lorsque la molécule est excitée, la transition électronique inverse est possible et peut se faire par l'émission spontanée de lumière ou via un processus n'impliquant pas de lumière nommé désactivation non-radiative. Une même transition peut donc être étudiée à l'aide de deux techniques spectroscopiques différentes.

Dans les deux cas, la lumière absorbée ou émise induit une variation du moment dipolaire de la molécule. Sachant que le moment dipolaire d'une molécule est la somme du moment dipolaire des noyaux et des électrons et que les fonctions d'onde électroniques sont orthogonales, les équations 2.1 et 2.2 peuvent être simplifiées en l'équation suivante.

$$\sqrt{I} \propto \langle \chi_i | \chi_f \rangle \langle \varphi_i | \widehat{\mu_e} | \varphi_f \rangle \tag{2.3}$$

Où le terme $\widehat{\mu_e}$ correspond à l'opérateur du moment dipolaire des électrons uniquement. Pour que cette équation soit non-nulle, chacun de ces termes doit être non-nuls. Cette équation est à la base de la spectroscopie électronique et permet de déduire les règles de sélection régissant ces transitions.

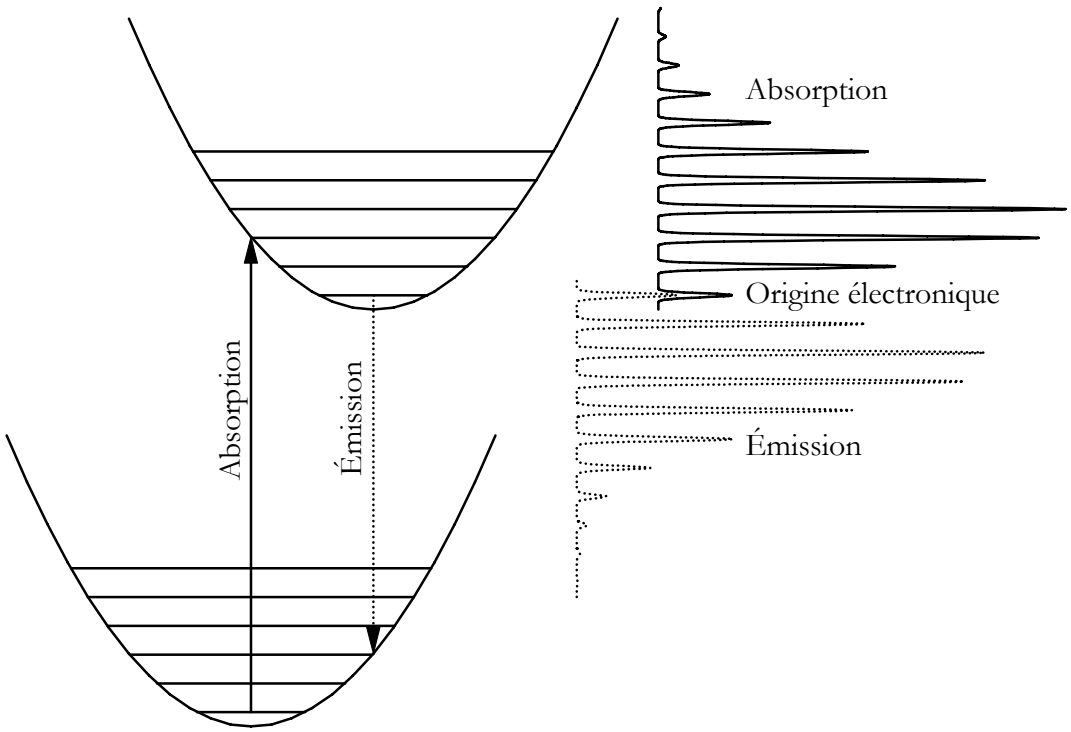


Figure 2.2 Représentation des processus d'absorption et d'émission entre deux états électroniques ainsi que l'origine électronique (E_{00}) et la forme des bandes correspondantes.

La largeur de la bande d'émission et d'absorption provient du terme $\langle \chi_i | \chi_f \rangle$ de l'équation 2.3. Ce dernier se nomme facteur de Franck-Condon et correspond au recouvrement entre les deux fonctions d'ondes vibrationnelles. Comme les termes χ_i et χ_f ne proviennent pas du même état électronique, ils ne sont pas nécessairement perpendiculaires. En première approximation, nous pouvons considérer que deux états électroniques de géométrie d'équilibre équivalente ($\Delta Q = 0$) et de fréquences de vibration égales devraient avoir des fonctions d'ondes vibrationnelles identiques. Tel qu'illustré aux figures 2.3 et 2.4, le recouvrement sera nul lorsque $\chi_i \neq \chi_f$. Seule la transition vers le même état vibrationnel sera permise et donc, les bandes d'absorption et d'émission observées seront particulièrement étroites. À basse température, seul le niveau vibrationnel le plus bas en énergie est occupé et la seule bande observée correspond à la transition vers le niveau vibrationnel le plus bas de l'état final. Cette transition est l'origine vibronique indiqué à la figure 2.2. Lorsque la géométrie change ($\Delta Q \neq 0$), le recouvrement entre les états

vibrationnels initial et final change aussi et devient non-nul même lorsque $\chi_i \neq \chi_f$, ce qui mène à l'élargissement des bande observées. Les nouveaux pics d'absorption sont nommés progression vibronique puisqu'ils sont séparés d'un quantum de vibration l'un de l'autre.

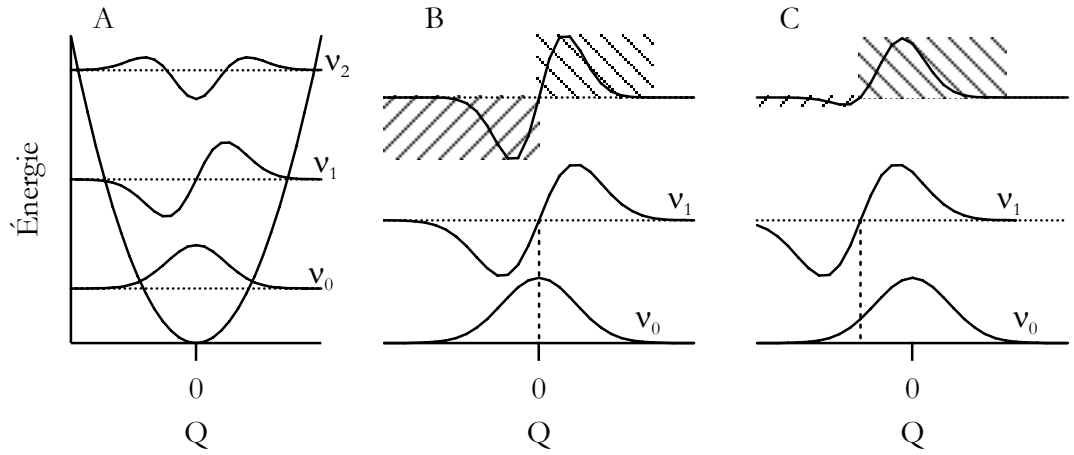


Figure 2.3 Schéma des fonctions propres vibrationnelles ν_0, ν_1 et ν_2 (A) ainsi que le recouvrement entre ν_0 et ν_1 pour deux puits superposés (B) et deux puits décalés (C). Dans le dernier cas, l'intégration du recouvrement sera non-nul puisque la partie positive n'est pas égal à la partie négative.

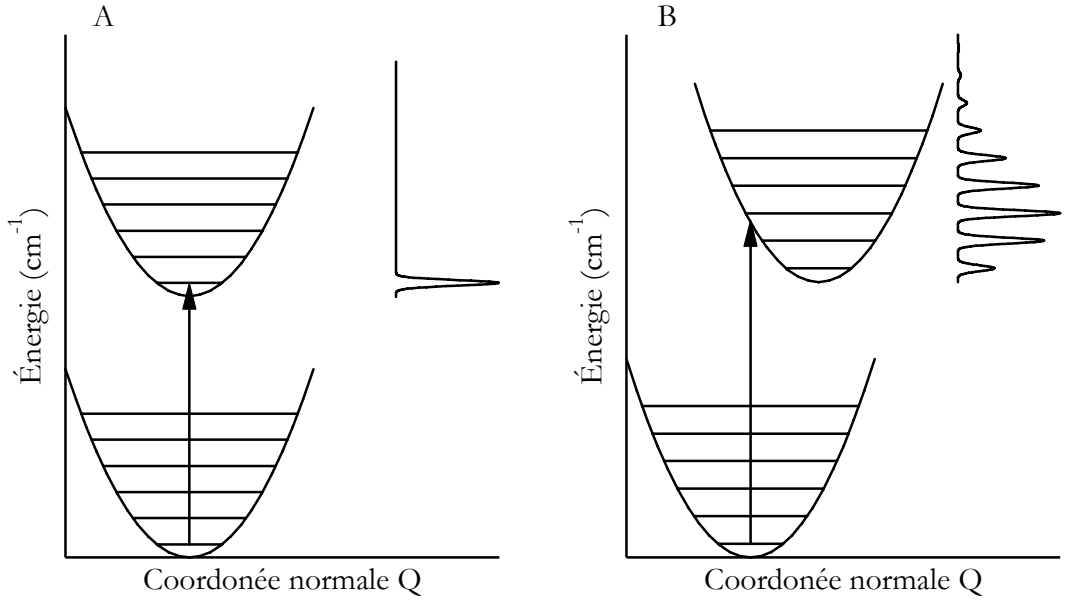


Figure 2.4 Diagramme des surfaces d'énergie potentielle d'une transition électronique dans le cas où $\Delta Q = 0$ (A) et $\Delta Q \neq 0$ (B). Les spectres d'absorption correspondant à ces situations sont représentés à leurs droites.

Dans cette thèse, trois règles de sélection sont particulièrement importante et une brève description de l'origine de celles-ci est proposée. Il est important de comprendre que l'équation 2.3 est particulièrement complexe et que les différentes règles de sélection découlent de modèles simples et d'approximations à cette équation. Une transition interdite par ces règles peut avoir de l'intensité provenant des termes ignorés dans ces modèles.

Règle de Laporte (la parité du moment dipolaire)

Le terme central de l'équation 2.3 est non-totalement symétrique lorsque la transition d'état électronique n'induit pas de moment dipolaire électrique. Grâce à la théorie des groupes, il est possible de déterminer si ce terme est symétrique ou antisymétrique à partir de la symétrie des différents éléments la constituant. Ce terme est totalement symétrique si le produit direct des symétries de l'état initial, du moment dipolaire et de l'état final donne un facteur correspondant au mode irréductible totalement symétrique (A_1). Ceci peut être résumé à l'aide de la relation :

$$\Gamma_i \otimes \Gamma_\mu \otimes \Gamma_f \ \ contient \ \ A_1 \tag{2.4}$$

Γ_i et Γ_f représentent la symétrie de l'état initial et de l'état final dans le groupe de symétrie étudié. La symétrie du moment de transition est représentée par le terme Γ_μ. La symétrie du moment dipolaire électronique est identique à celle de la translation (T_x, T_y et T_z).

C'est cette règle de symétrie qui explique la faible intensité des transitions d-d et f-f. Dans la symétrie sphérique parfaite, le moment dipolaire électrique est de parité antisymétrique (*ungerade*). Pour que l'équation 2.4 soit symétrique (*gerade*), un des termes doit être symétrique et le second doit être antisymétrique. Étant donné que touts les états électroniques formé par une configuration d^n (ou f^n) sont nécessairement de même parité, l'équation 2.4 ne peut qu'être antisymétrique à moins d'un changement à la configuration électronique. En spectroscopie atomique cette règle se traduit par

$$\Delta L = \pm 1 \tag{2.5}$$

où ΔL est la différence de moment angulaire orbitalaire des états impliqués dans la transition.

Les transitions de spin

La fonction d'onde d'un état n'est pas seulement dictée par la composante orbitalaire, la composante de spin électronique y joue un rôle important. À l'équation 2.3, cette composante est incluse dans la fonction d'onde électronique. Lors d'une transition où il y a un changement de spin, il y a un électron passant de spin α à β (ou vice-versa). Le terme de devient alors :

$$\langle \varphi_i | \widehat{\mu_e} | \varphi_f \rangle = \langle \varphi_i(\sigma_i', \alpha) | \widehat{\mu_e} | \varphi_f(\sigma_f', \beta) \rangle \quad (2.6)$$

où σ_i et σ_f sont les coordonées de spin des états initial et final, σ_i' et σ_f' symbolisent la composante de spin des électrons non-affectés par la transition électronique et α et β représentent la composante de l'électron changeant de spin. Puisque le moment dipolaire électrique n'affecte pas les coordonnées de spin, l'intégrale présentée précédemment sera toujours nulle puisque α et β sont orthogonaux. L'intensité d'absorption d'une transition entre deux états de spin différent est donc toujours nulle. Ceci est vrai pour la spectroscopie atomique ainsi que moléculaire et peut être traduit par l'équation

$$\Delta S = 0 \quad (2.7)$$

où ΔS est la différence de moment de spin des états impliqué dans la transition.

Transition 2 électrons 1 photon

L'opérateur du moment dipolaire est considéré comme étant un opérateur mono-électronique, c'est-à-dire qu'il est une somme de facteurs ne dépendant que de la position d'une particule (proton ou électron) à la fois. Selon l'approximation de Born-Oppenheimer, la transition électronique se fait beaucoup plus rapidement que le mouvement de noyaux d'une molécule. Pour ce type de transition, nous n'avons donc qu'à considérer le dipôle et la fonction d'ondes provenant des électrons. De plus, puisque l'opérateur est une somme, nous pouvons transformer l'équation 2.3 sous la forme suivante :

$$I \propto \langle \varphi_i | \mu_1 + \mu_2 | \varphi_f \rangle \quad (2.8)$$

$$I \propto \langle \varphi_i | \mu_1 | \varphi_f \rangle + \langle \varphi_i | \mu_2 | \varphi_f \rangle \quad (2.9)$$

où φ_i et φ_f sont les fonctions d'onde électronique de l'état initial et final respectivement alors que μ_1 et μ_2 sont les facteurs du moment dipolaire dépendant de la position de

l'électron 1 et 2. Une seconde approximation est que la fonction d'onde électronique est en fait le produit des fonctions d'onde de tous les électrons. Si nous prenons le premier terme de l'équation (2.9), nous pouvons simplifier l'intégrale en séparant les termes affectant le premier électron de ceux affectant le deuxième.

$$I \propto \langle \varphi_i^1 \varphi_i^2 | \mu_1 | \varphi_f^1 \varphi_f^2 \rangle \tag{2.10}$$

$$I \propto \langle \varphi_i^1 | \mu_1 | \varphi_f^1 \rangle \langle \varphi_i^2 | \varphi_f^2 \rangle \tag{2.11}$$

Dans cette équation, le terme $\langle \varphi_i^2 | \varphi_f^2 \rangle$ est non-nul si et seulement si φ_i^2 est identique à φ_f^2 ce qui implique que seul l'électron impliqué dans la modification du moment dipolaire peut changer de fonction d'onde (orbitale). Une transition impliquant le transfert de deux électrons est donc interdite.

2.1.3 Phénomènes spectroscopiques étudiés

La plupart des règles de sélection sont des approximations. Les transitions interdites peuvent donc être observées, mais leurs intensités sont grandement réduites comparativement aux transitions permises. Les différents phénomènes permettant le gain d'intensité de ces transitions interdites sont aussi intéressants que l'énergie de ces transitions puisque souvent, ils proviennent de la force d'interaction entre les différents états de la molécule.

Origine vibronique et « bandes chaudes »

Le traitement mathématique pour déclarer qu'une transition est interdite selon la règle de parité, résumé par l'équation 2.4, ne tient pas compte du niveau vibrationnel initial ou final. Ces modes vibrationnels peuvent influencer la symétrie de la fonction d'onde totale. Un traitement complet de la symétrie devrait inclure ces quanta vibrationnels comme dans la relation suivante :

$$\left(\Gamma_i^{\text{élec}} \otimes \Gamma_i^{\text{vib}}\right) \otimes \Gamma_\mu \otimes \left(\Gamma_f^{\text{élec}} \otimes \Gamma_f^{\text{vib}}\right) \text{ contient } A_1 \tag{2.13}$$

Où Γ^{vib} correspond à la symétrie de la vibration. Ce phénomène est nommé origine vibronique lorsque le quantum de vibration changeant la parité en est un de l'état excité.

Comme observé à la figure 2.5, l'énergie d'absorption sera alors légèrement plus élevé d'un quantum vibrationnel que si la transition avait déjà été permise. Similairement, il est nommé « bande chaude » lorsque le quantum provient de l'état fondamental et l'énergie observée est ici plus faible. Ce dernier cas dépend de la température puisqu'il implique que l'état fondamental soit déjà excité sans apport de lumière. L'intensité de ces bandes chaudes devrait suivre l'équation de Boltzmann et l'intensité de ces bandes devrait être minime lorsque l'étude est effectuée à très basse température. À la température de l'hélium liquide (5 K), la population du premier quantum d'un mode vibrationnel ayant pour fréquence 25 cm^{-1} ne représente que 0,08% de la population de l'état vibrationnel fondamental.

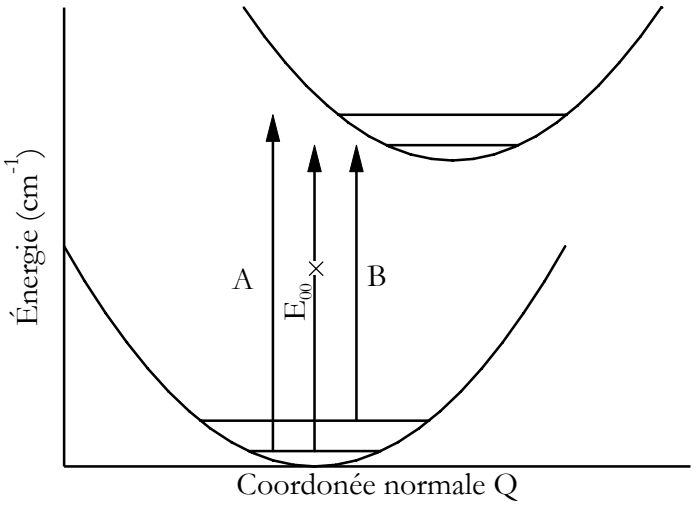


Figure 2.5 Le phénomène d'origine vibronique (A) où E_{00} est interdit alors que E_{01} est permis, ainsi que le phénomène de « bandes chaudes » (B) avec la transition E_{10} permise.

Couplage spin-orbite

Deux états de même symétrie proches en énergie peuvent coupler ensemble et s'échanger une partie de leur caractère propre. Il est possible qu'un état menant à une transition interdite couple avec un état menant à une transition permise. La transition interdite acquiert une partie du caractère permis de la seconde et y gagne de l'intensité. Ce mélange ne peut s'effectuer que lorsque la symétrie des deux états est identique.

C'est ici qu'entre en jeu le concept de couplage spin-orbite. Ce couplage est l'interaction entre le mouvement de l'électron dans son orbite (la symétrie de l'état, nombre quantique L) et le mouvement de l'électron sur lui-même (le spin, nombre quantique S). Ceci a pour effet de scinder les états d'état de spin élevé en différentes composantes. Tel qu'illustré à la figure 2.6, ces dernières peuvent adopter une symétrie qui leurs permettent de coupler avec des états de spin différent.

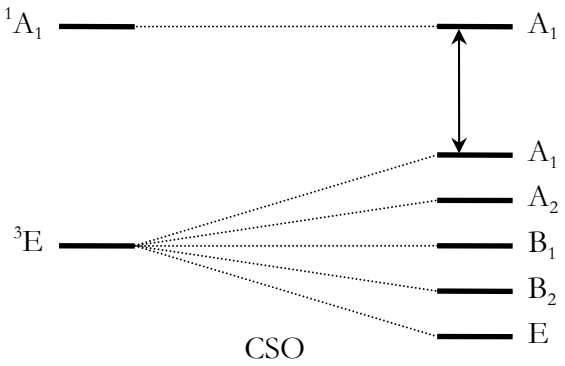


Figure 2.6 Dans un complexe D_{2d}, le couplage spin-orbite scinde l'état ^3E en 5 composantes dont une peut coupler avec un état de spin différent.

Raman de résonance

En spectroscopie Raman, la transition entre niveaux vibrationnels provient d'un changement de polarisabilité de la molécule. L'intégrale de polarisabilité ne dépend pas seulement des niveaux vibrationnels examinés, mais de tous les niveaux électroniques et vibrationnels ainsi que de l'énergie de la lumière incidente. Quand la longueur d'onde d'incidence est suffisante pour amener la molécule dans un état excité, l'intégrale de polarisabilité[9] prend la forme suivante lorsque le principe de Franck-Condon est considéré.

$$\alpha_{0\to1} \propto \frac{\langle\chi_0|\chi_f\rangle\langle\varphi_i|\widehat{\mu_e}|\varphi_f\rangle\cdot\langle\chi_f|\chi_1\rangle\langle\varphi_f|\widehat{\mu_e}|\varphi_i\rangle}{\Delta E_{if}-\upsilon_I} \qquad (2.14)$$

χ_0, χ_1 et χ_f représentent les fonctions d'onde des niveaux vibrationnels 0 et 1 de l'état fondamental ainsi que la fonction d'onde vibrationnel de l'état excité discuté précédemment, les termes φ_i et φ_f représentent les fonctions d'onde électroniques de l'état fondamental et de l'état excité, le terme ΔE_{if} représente la différence d'énergie entre les deux états alors que υ_I représente la longueur d'onde d'excitation. Tel que discuté

précédemment, les termes de la forme $\langle \chi_i | \chi_f \rangle$ seront non-nulles si l'état fondamental et excité présente un décalage selon ce mode normal. Cette intégrale gagnera énormément d'intensité puisque la valeur du dénominateur tend vers 0 lorsque ΔE_{if} et υ_I se rapprochent. L'effet global est une augmentation d'intensité des pics Raman correspondant à des modes vibrationnels décalés à l'état excité.

2.2 Modèles théoriques

2.4.1 Modèle du recouvrement angulaire

Dans un complexe métallique, les orbitales de valences (d pour métaux de transition, f pour lanthanides) interagissent avec les ligands afin de former des orbitales moléculaires liantes et anti-liantes. Habituellement, les orbitales de valences moléculaires résultantes sont celles provenant des interactions anti-liantes avec les ligands. Comme montré à la figure 2.7, la nature et la force de ces interactions déterminent la disposition énergétique des différentes orbitales moléculaires.

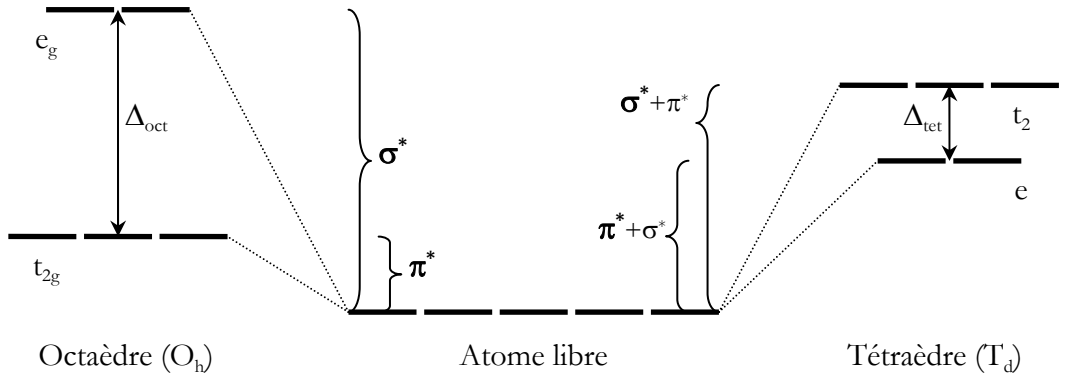


Figure 2.7 Diagramme des orbitales moléculaires d'un complexe de métal de transition selon la nature des interactions avec les ligands.

Il est important de connaître cette disposition orbitalaire puisque la nature et l'énergie des différents états du complexe en découle directement. Pour des composés de symétrie élevée (tétraèdre et octaèdre), le comportement des états en fonction de la force des ligands est bien documenté et certaines équations simples permettent d'extraire les paramètres

électroniques (répulsion électronique, écart énergétique) assez aisément. Lorsque la symétrie de la molécule est loin d'être idéale (déformation, disparité des ligands, coordinance 5, etc…), il est d'habitude plus difficile d'extraire de l'information électronique des spectres.

Il existe différentes méthodes pour calculer les énergies des états électroniques dans ces cas complexes. Celle qui a été utilisé ici est le modèle du recouvrement angulaire (AOM : « *angular overlap model* ») développé par Schäffer.[10,11,12,13] Ce modèle tient compte de l'orientation des ligands et de la force et du type d'interaction (σ, π, δ) que celui-ci exerce sur le métal. Comme le montre la figure 1.6, ces deux composantes sont essentielles puisqu'une petite variation de ceux-ci peut grandement affecter l'énergie des orbitales moléculaire. De plus, ce modèle tient compte de la répulsion électronique et peut même tenir compte du couplage spin-orbite.

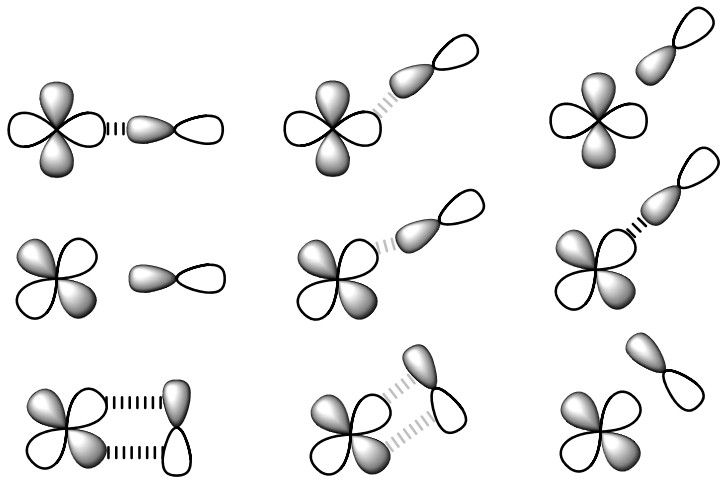


Figure 2.8 Interactions anti-liante entre une orbitale d du métal et une orbitale p du ligand selon l'orientation de ce dernier. À des angles non-idéaux, les interactions sont complexes.

2.4.2 Théorie dépendante du temps

L'approche dépendante du temps, avancée par Heller,[14,15] permet d'obtenir les mêmes résultats que l'approche de Franck-Condon. Cette méthode peut sembler plus complexe que l'analyse classique, mais elle est en fait plus simple lorsque l'on doit étudier plusieurs états déformés selon différents modes normaux qui présentent du couplage entre eux.

Les modélisations de spectres d'absorption et d'émission se fait à l'aide de la fonction d'autocorrélation $\langle \phi | \phi(t) \rangle$. Cette dernière représente l'évolution dynamique de la fonction d'onde de l'état initial dans un puits d'énergie potentielle correspondant à l'état final. L'équation fondamentale de ce modèle est :

$$I(\bar{\nu}) = C\bar{\nu}^x \int_{-\infty}^{\infty} e^{i\bar{\nu}t} \langle \phi | \phi(t) \rangle dt \qquad (2.15)$$

Ici, le paramètre x diffère si l'on considère une transition d'absorption (x = 1) ou d'émission (x = 3). L'évaluation de la fonction d'autocorrélation est facilitée si l'on suppose (i) que les puits d'énergie potentiels sont harmoniques et que les constantes de forces sont identiques pour l'état initial et final, (ii) que le moment de transition dipolaire est constant et (iii) que les coordonnées normales des deux états sont identiques. Dans ce cas, l'équation d'autocorrélation prend la forme analytique suivante[16] :

$$\langle \phi | \phi(t) \rangle = exp\left\{-iE_{00}t - \Gamma^2 t^2 - \frac{1}{2}\sum_n \left[\Delta_n^2\left(1 - e^{i\bar{\nu}_n t}\right) + i\bar{\nu}_n t\right]\right\} \qquad (2.16)$$

Ici, le terme E_{00} représente l'énergie de l'origine vibronique, Γ est un facteur phénoménologique reproduisant les interactions moléculaires qui va atténuer la fonction d'onde au cours du temps. Les termes $\bar{\nu}_n$ et Δn correspondent à la fréquence vibrationnelle et au décalage le long de la coordonnée Q_n des surfaces de potentiels. Le processus complet est représenté à la figure 2.9.

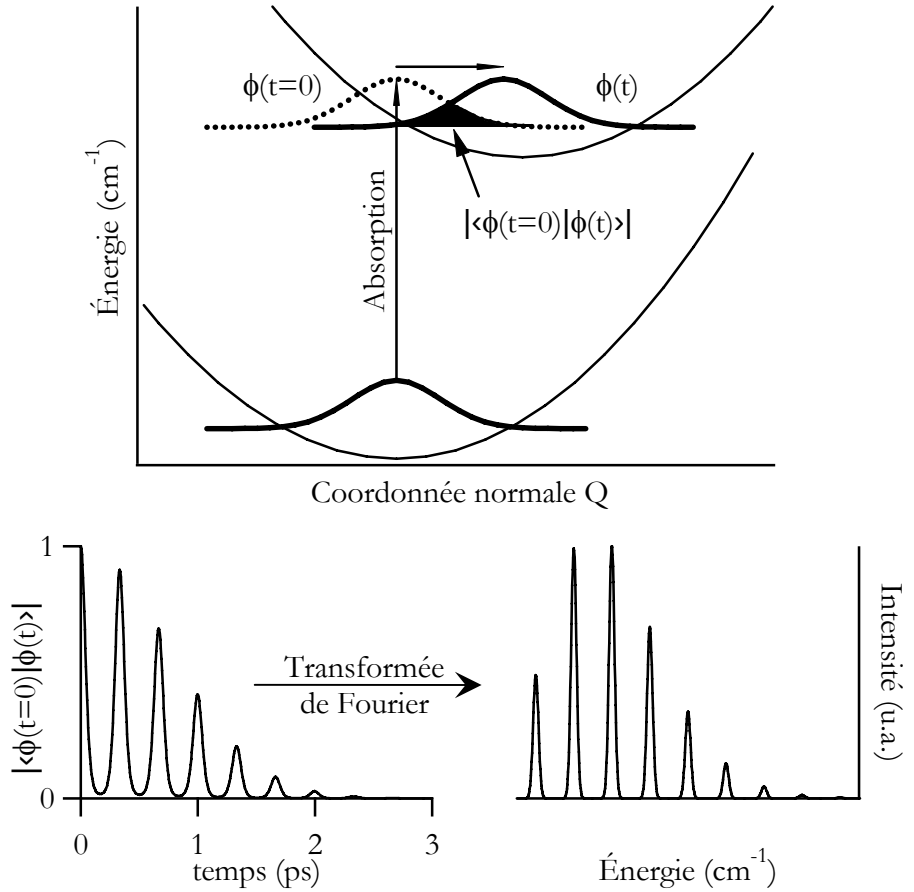


Figure 2.9 Représentation du traitement dépendant du temps pour la modélisation d'une bande d'absorption.

2.4.3 Chimie quantique

L'équation de Schrödinger est la base de la plupart des calculs de chimie quantique. Vue sa nature particulièrement complexe, différentes approximations ont été élaborées et permettent d'obtenir les énergies des états, les fréquences vibrationnelles et des représentations des orbitales moléculaires. La plus connue des approximations basées sur cette équation est la méthode de Hartree-Fock négligeant la corrélation électronique.[17,18] L'avènement d'ordinateurs puissants a permis le développement de méthodes plus complexes qui pallient en parti aux omissions de Hartree-Fock. La méthode de Møller-Plesset apporte l'effet de la corrélation électronique à l'aide de la théorie de la perturbation[17] alors que la théorie de la fonctionnelle de la densité reformule les fonctions

d'ondes pour utilisé la densité électronique comme base de l'équation.[18] Ceci permet d'obtenir une fonctionnelle décrivant l'échange et la corrélation électronique.

Chapitre 3
Partie expérimentale

Ce chapitre décrit les différents montages expérimentaux utilisés pour l'acquisition de données spectroscopiques et les installations permettant de varier les conditions expérimantales (pression, température). De plus, les divers outils de modélisation employés sont brièvement présentés.

3.1 Spectroscopie Raman

Deux systèmes de microscopie Raman très similaires (Renishaw 3000 et InVia) ont été utilisés pour mesurer les spectres Raman. Les deux systèmes sont équipés d'un microscope Leica permettant de collecter efficacement la lumière diffusée ou émise par l'échantillon. Différentes longueur d'onde d'excitation des échantillons sont disponibles : 488 nm et; 514,5 nm (laser Ar^+), 633 nm (laser He-Ne) et 782 nm (diode laser). Un réseau diffracte la lumière vers un détecteur CCD (*Charge Coupled Device*) pouvant détecter la lumière sur une plage de quelques centaines nombre d'onde. Des filtres bloquant la longueur d'onde des lasers (*notch filter* ou *edge filter*) du signal limite ces études à des déplacements Raman supérieur à ~150 cm^{-1}. Une installation composée d'un laser à argon ionisé (514,5 nm) Coherent Innova CR-12, d'un monochromateur Spex 14018, d'un tube photomultiplicateur R-928 et d'un compteur de photons Spex DPC-2 a été utilisé pour obtenir le spectre à plus bas déplacement Raman (25-125 cm^{-1}).

3.2 Spectroscopie d'absorption

Tous les spectres d'absorption électronique ont été effectués à l'aide d'un spectrophotomètre Cary 5E de Varian à double faisceaux. Cet instrument couvre une plage spectrale allant de 190 à 3500 cm^{-1}. Deux lampes (ultraviolet : deutérium; visible et proche infrarouge : Tungstène) et deux détecteurs (ultraviolet et visible : tube photomultiplicateur

Hamamatsu R-928; proche infrarouge : détecteur photoconducteur de PbS) sont utilisés pour couvrir cette plage d'énergie. Un système d'atténuation du faisceau de référence permet de mesurer les signaux extrêmement faibles.

Des cellules en quartz ont été utilisées pour obtenir les spectres des échantillons en solution. Les échantillons cristallins ont été fixés à l'aide d'une fine couche de graisse thermoconductrice sur une plaque d'aluminium percée laquelle est fixée au porte échantillon du cryostat Oxford (*vide infra*) placé dans la chambre de mesure du spectrophotomètre. Les spectres de poudre ont été mesuré à l'aide d'un montage de réflectance diffuse de type mante religieuse (*praying mantis*) installé dans la chambre de mesure du spectrophotomètre. Ce dernier est composé de miroirs permettant de focaliser la lumière incidente sur un porte échantillon horizontal. La lumière réfléchie est alors recueillie par un miroir concave ramenant la lumière vers les détecteurs.

3.3 Spectroscopie de luminescence

La mesure des spectres de luminescence visibles en continu a été faite avec les deux systèmes Raman décrits précédemment. La mesure des temps de vie à basse température ont été obtenu à l'aide du montage suivant. La source d'excitation est un laser pulsé Nd:YAG (Continuum Minilite) dont la fréquence à été doublée (532 nm). Le faisceau est dirigé par un ensemble de miroirs plats vers l'échantillon positionné dans le cryostat de la compagnie *Sumitomo Heavy Industries* décrit plus loin. La lumière émise est focalisé vers la fente d'entré d'un monochromateur de cinquante centimètre (Spex 500M) grâce à un miroir concave. Un filtre passe-bas (Schott) est placé à l'entré du monochromateur afin d'éliminer la longueur d'onde d'excitation. Le monochromateur utilisé est muni d'un réseau de 600 lignes par millimètre. Le détecteur utilisé est un tube photomultiplicateur Hamamatsu R-928 refroidit à l'aide d'un système Peltier. Ce détecteur est connecté à un amplificateur ultra-rapide puis à un compteur de photon et finalement à un oscilloscope. Le signal d'une cellule photosensible placée proche de la raie laser sert d'interrupteur à la collection. Le contrôle du spectrophotomètre est effectué par un programme compilé sur le logiciel Labview de

National Instrument. L'intensité des spectres effectués sur les différents montages a été corrigée à l'aide du spectre d'une lampe au tungstène en tant que pseudo corps noir.

3.4 Mesures à température contôlée

Les études spectroscopiques à basse températures ont été effectuées à l'aide de différents cryostats selon les caractéristiques physiques de ces derniers (température limite, orientation des fenêtres, taille et poids). Deux cryostat à fenêtre horizontale ont pu être utilisé avec les systèmes Raman (et de luminescence). Les mesures entre 77 K et 298 K ont été effectuées à l'aide d'un cryostat à flot continu d'azote (Linkam THMS600). Un cryostat à flot continu d'hélium liquide spécialement conçu pour le travail de microscopie (Janis ST-500) permet d'atteindre des basses températures jusqu'à 5 K. Lors des études d'absorption électronique, un cryostat à flot continu d'hélium muni de fenêtre en quartz (Oxford CF 1204) a été utilisé. La température à l'échantillon est contrôlée à l'aide d'un thermocouple Rh-Fe relié à un contrôleur de température externe (Oxford ITC4). Le flot d'hélium est contrôlé par des valves positionnées sur la ligne de transfert. Les études de durée de vie à basse température ont été effectuées à l'aide d'un cryostat à circuit fermé d'hélium de la compagnie *Sumitomo Heavy Industries*. Ce dernier comprend le cryostat (SDK-205D) et un compresseur (CKW-21A) générant l'hélium liquide. La température est contrôlée à l'aide d'un contrôleur de température (Lakeshore, model 331)

3.5 Mesures à pression variable

Les mesures Raman et de luminescence à haute pression ont été obtenus à l'aide d'une presse à diamant de la compagnie *High Pressure Diamond Optics Inc.* positionnée sous les lentilles du microscope. L'échantillon est placé au dans l'orifice d'une plaque d'acier percée (200 μm de diamètre) positionnée entre les deux diamants. Du nujol est ajouté afin de rendre hydrostatique la pression à l'intérieur de la cavité. La pression interne est calibrée à l'aide des maximums de luminescence de fines particules de rubis additionnés à l'échantillon et de l'équation suivante.[19]

$$P(\lambda_{Rub}) = 3808\left[\left(\frac{\lambda_{Rub}}{\lambda_0}\right)^5 - 1\right] \quad (3.1)$$

Où λ_{Rub} représente la longueur d'onde maximale du principal pic d'émission du rubis et λ_0 est la longueur d'onde de l'émission à pression ambiante (~694,2 nm).

3.6 Caractérisation cristallographique

Les études cristallographiques ont été effectuées sur deux appareils différents. Le diffractomètre CCD 2k de Bruker est situé dans les laboratoires du centre de diffraction de rayons-X de l'université de Montréal. La source radiation CuK_α à tube scellé est couplée à un monochromateur au graphite. Le traitement des images de diffractions et l'affinement de la maille ont été effectués à l'aide des logiciels APEX2[20] et SAINT.[21] Une correction empirique de l'absorption basée sur les multiples mesures de réflexions équivalentes est appliqués à l'aide du logiciel SADABS.[22] Le groupe d'espace a été déterminé par la routine XPREP[23], composante du logiciel SHELXTL.[24] La résolution de structure a été effectuée par la méthode directe et a été raffinée par les technique des moindres carrées sur la matrice complète et des différences de Fourrier implémentées dans le logiciel SHELX-97.[25,26]

Le second diffractomètre utilisé est un Nonius Kappa CCD associé à une source au Molybdène (λ = 0,71073 Å) situé au centre de diffraction Henri LongChambon de l'université Claude Bernard à Lyon (France). La collection de données a été effectuée à l'aide du logiciel COLLECT.[27] Le traitement des images de diffractions a été effectué à l'aide du logiciel DENZO[27] alors que l'affinement de la maille et la détermination du groupe d'espace ont été effectué à l'aide du logiciel SCALEPACK.[27] Les structures ont été résolues à l'aide de la méthode directe implémenté dans le logiciel SIR97[28] et raffinées par la technique des différences de Fourrier à l'aide du logiociel CRYSTALS.[29] Ces structures cristallographiques ont été obtenues à l'aide du Dr. Guillaume Pilet de l'université Claude Bernard à Lyon (France)

Pour les deux diffractomètres, les échantillons monocristallins ont été positionnés en face du faisceau de rayons-X à l'aide d'un lasso millimétrique et de paratone. Sauf si indiqué

différenement, les hydrogènes ont été modélisés en tant qu'atomes chevauchant, fixant ainsi leurs positions et leurs paramètres thermiques.

3.7 Logiciels de calculs

Les calculs *ab initio* ont été effectués à l'aide du logiciel Gaussian '98 (Gaussian inc.).[30] L'opérateur MP2[31,32] (Møller-Plesset, deuxième ordre) et les fonctionnelles de densités B3LYP[33,34,35] et PBEPBE[36,37] ont été utilisés. La nature exacte de la base gaussienne 6311++g(3df,3pd)[38,39,40,41] ainsi que des pseudo-potentiels relativistes Lanl2dz[42,43] et SDD[42,44] est disponible dans le manuel d'utilisateur du logiciel. Des calculs TD-DFT[45,46,47] ont été effectués. Ces calculs ont été effectués sur les ordinateurs du groupe du professeur Matthias Ernzerhof de l'université de Montréal.

Les calculs de champ des ligands par le modèle du recouvrement angulaire (AOM) ont été effectués à l'aide du logiciel AOMX (Heribert Adamsky, Heinrich-Heine Universität, Dusseldorf)[48] distribué librement

Les modélisations des spectres d'absorption et d'émission ont été effectuées à l'aide d'un ensemble de logiciels ou routines employant la théorie dépendante du temps en spectroscopie.[15] Des routines de calculs implémentées dans le laboratoire modélisent les spectres d'absorption et les spectres d'émission entre deux puits harmoniques de même courbure décalés selon une ou plusieurs coordonnées normales. Ces routines emploient la formule analytique simple décrite précédemment pour effectuer ces calculs.[16] Le logiciel Friberg développé par le professeur D. Neuhauser et D. Walter permet de calculer les spectres d'absorption pour un grand nombre d'états électroniques suivant un maximum de 3 coordonnées normales. Ce programme s'appuie sur la théorie dépendante et sur plusieurs articles publiés sur la diffraction Raman.[49,50] La propagation du paquet d'onde s'effectue numériquement par la méthode de l'opérateur séparé.[51]

Chapitre 4
Déformation d'états excités de complexes de Ni(II) tétraédrique

Cette partie de la thèse porte sur l'étude spectroscopique et cristallographique de complexes tétraédrique de Ni(II). La résolution des spectres électroniques permet l'étude détaillée des géométries des états excités. Une étude de la relation entre la configuration électronique et la déformation de la molécule est ici présentée.

4.1 Introduction

Lors de l'interaction entre un centre métallique et des ligands, les orbitales de valence du métal adoptent un caractère métal-ligand anti-liant. Ce caractère est spécifique à chacune des cinq orbitales d et est modulé par le type d'interaction entre les orbitales du métal et des ligands. Cette différence de caractère a pour effet de lever la dégénérescence orbitalaire. Pour un composé octaédrique, les trois orbitales t_{2g} sont de caractère π^* alors que les deux autres (e_g) adoptent un caractère σ^* et sont à énergie plus élevée. Vu la différence de caractère de ces orbitales, la disposition des électrons de valence influence grandement la structure du composé. À titre d'exemple, un composé de Fe(II) dans un état haut-spin aura des liaisons métal-ligand plus longues que s'il était dans un état bas-spin.[52] Cette corrélation entre la structure et la configuration électronique est indéniable et peut être étudiée par spectroscopie électronique.

Les complexes de Ni(II) sont des composés idéaux pour étudier cette corrélation entre la structure électronique et la structure physique d'un composé. En effet, lorsqu'il présente une haute symétrie (octaédrique ou tétraédrique), le nombre d'états excités provenant d'une transition d-d est relativement petit tout en présentant plusieurs configurations électroniques différentes ($e^4t_2^4$, $e^3t_2^5$ et $e^2t_2^6$). Ces caractéristiques diminuent les risques de métissage des configurations électroniques tout en permettant l'observation de déformation induite par l'excitation de plus d'un électron.

La spectroscopie d'absorption visible proche-infrarouge permet d'observer la déformation géométrique entre l'état fondamental et les différents états excités. Les diagrammes Tanabe-Sugano,[53] présentés à la figure 4.1, montrent que l'état fondamental d'un composé tétraédrique est $^3T_1(e^4t_2^4)$ et $^3A_2(t_2^6e^2)$ pour un composé octaédrique. L'excitation d'électrons vers un état de configuration électronique différente, $e^3t_2^5$ ou $e^2t_2^6$ pour un composé tétraédrique et $t_2^5e^3$ ou $t_2^4e^4$ pour un composé octaédrique, induit une déformation structurale qui peut être calculée en modélisant les progressions vibroniques à l'aide de la théorie dépendante du temps décrite au chapitre 2. Cette déformation calculée devrait être différente si la transition induit la promotion d'un seul ou de deux électrons. Des études précédentes ont proposé une corrélation linéaire entre le nombre d'électrons excités et la déformation entre deux états.[54,55] Cette étude est l'une des premières à analyser la déformation d'états excités de configurations électroniques différentes et provenant de la transition de plus d'un électron.

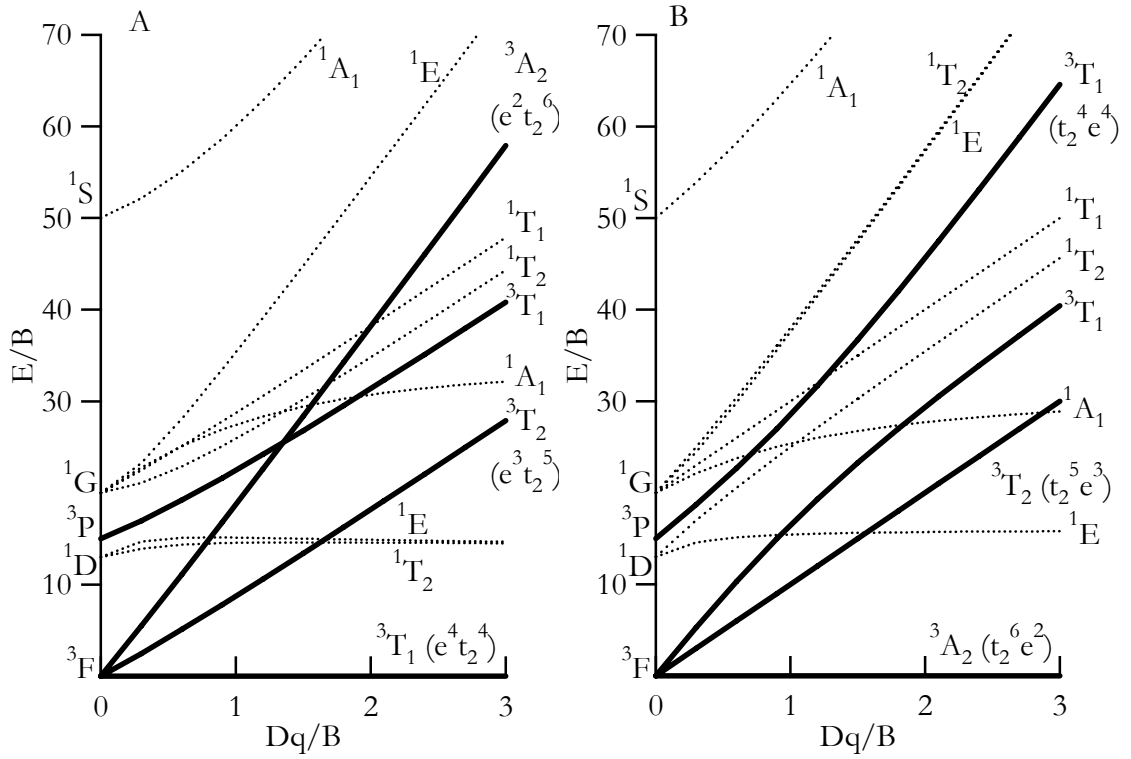


Figure 4.1 Diagrammes Tanabe-Sugano[53] pour les complexes d^8 tétraédrique (A) et d^8 octaédrique (B) obtenus à l'aide du modèle de recouvrement angulaire (B = 1080 cm^{-1} et C = 4B).

Dans un complexe octaédrique, les quatre états provenant de la promotion de deux électrons ($^1A_1$, $^1T_2$, ^1E et $^3T_1$) couplent avec des états de même spin et de même symétrie. L'état $^3T_1$ est fortement couplé avec son homologue car ils sont proches en énergie (croisement évité). Ceci à pour effet de mélanger les configurations électroniques et ainsi, modifier la déformation induite. Les états $^1T_2$ et ^1E sont d'énergie similaire et leurs bandes d'absorption devraient être superposées, ce qui embrouille l'analyse des spectres. De plus, même sous l'influence d'un champ cristallin faible, ces états sont présents à relativement haute énergie et les transitions électroniques vers ceux-ci sont cachées par des bandes intenses de natures complètement différentes (MLCT, centrés sur le ligand ou transitions d-s). Ces phénomènes compromettent l'étude des transitions de deux électrons.

L'état fondamental d'un complexe tétraédrique de Ni(II) est $^3T_1(e^4t_2^4)$. Ces composés ne possèdent que trois états de configuration électronique $e^2t_2^6$ provenant de la promotion de deux électrons ($^1A_1$, ^1E et $^3A_2$). La force du champ cristallin induit par une géométrie tétraédrique est relativement faible. Il sera donc possible d'observer les transitions de deux électrons dans la plage visible sans qu'elles ne soient cachées par des transitions intenses de natures différentes. L'état fondamental peut coupler avec son homologue, mais leur grande différence d'énergie réduit l'effet du couplage et, donc, le métissage de sa configuration électronique. L'état $^3A_2$ est le seul de cette nature et devrait conserver sa configuration électronique. L'état ^1E est relativement isolé et donc la transition vers celui-ci n'est pas masquée par d'autres bandes plus intenses. L'état $^1A_1$ couple fortement avec son homologue et il est présent à relativement haute énergie. La transition vers cet état sera probablement cachée par d'intense transition de nature différente. Vu les caractéristiques de cet état, seul les transitions vers les états $^3A_2$ et ^1E seront ici étudiées.

4.2 Partie expérimentale

4.2.1 Synthèse

Les synthèses sont inspirées de littérature[56] et légèrement modifiées. Le chlorure de nickel anhydre ($NiCl_2$), le bromure de Ni(II) anhydre ($NiBr_2$), la triphénylphosphine et les halogénures de tétraéthylammonium proviennent de chez Sigma-Aldrich et ont été utilisés tel quel. Le solvant acétonitrile provient aussi de Sigma-Aldrich et fut considéré suffisamment anhydre pour les synthèses. La caractérisation des produits finaux, montrée au tableau 4.1, a été faite par la comparaison des spectres Raman à l'état solide et des spectres d'absorption UV-vis en solution (acétonitrile) avec les résultats présents en littérature.[57,58,59,60,61] De plus, l'étude cristallographique de certains de ces composés a permis de confirmer la nature de ceux-ci.

$(NEt_4)_2[NiX_4]$

Un équivalent d'halogénure de Ni(II) est dilué dans un minimum d'acétonitrile bouillant. Séparément, deux équivalents d'halogénure de tétraéthylammonium sont mis en solution dans un minimum d'acétonitrile bouillant. Lorsque les deux solutions sont mélangées, une coloration bleue apparaît rapidement. La solution finale est mise dans un dessiccateur afin que l'acétonitrile puisse s'évaporer sans que le produit final se dégrade à l'humidité de l'air. Les cristaux obtenus sont des blocs bleus clairs pour le tétrachloronickel(II) et bleus foncés pour le tétrabromonickel(II). Ces derniers sont hygroscopiques et doivent être conservés dans un dessiccateur.

$(NEt_4)_2[NiX_3(PPh_3)]$

Un équivalent d'halogénure de tétraéthylammonium et un équivalent de triphénylphosphine sont dilués dans un minimum d'acétonitrile. Une solution d'un équivalent d'halogénure de Ni(II) anhydre dissout dans un minimum d'acétonitrile chaud est alors ajoutée à la solution

précédente. La solution est laissée sous agitation pendant une heure avant d'être filtrée. Le filtrat est concentré à l'aide d'un évaporateur rotatif. La solution concentrée est mise dans un dessiccateur afin que l'acétonitrile puisse s'évaporer sans que le produit final se dégrade à l'humidité de l'air. Les cristaux obtenus sont des blocs bleus foncés pour le $[NiCl_3(PPh_3)]^-$ alors qu'ils sont vert foncés pour le $[NiBr_3(PPh_3)]^-$. Ces cristaux semblent assez résistants à l'humidité de l'air.

Tableau 4.1 Caractérisation spectroscopique des produits de synthèse. Les valeurs d'absorptivité molaire ($cm^{-1}M^{-1}$) sont entre parenthèse.

Produit	Méthode	Littérature	Ce travail
$(NEt_4)_2[NiCl_4]$	Raman[a]	289 cm^{-1}	285 cm^{-1}
	UV-vis[b]	7500 cm^{-1}	8000 cm^{-1} (20)
		15 000 cm^{-1}	15 300 cm^{-1} (120)
$(NEt_4)_2[NiBr_4]$	Raman[a]	224 et 231 cm^{-1}	223 et 232 cm^{-1}
	UV-vis[c]	7500 cm^{-1} (33)	8000 cm^{-1} (30)
		14 200 cm^{-1} (280)	14 700 cm^{-1} (160)
$(NEt_4)[NiCl_3(PPh_3)]$	Raman[d]	177, 278 et 308 cm^{-1}	179, 268 et 310 cm^{-1}
	UV-vis		9600 cm^{-1} (60)
			16 200 cm^{-1} (160)
$(NEt_4)[NiBr_3(PPh_3)]$	Raman[d]	212 et 242 cm^{-1}	216 et 243 cm^{-1}
	UV-vis[e]	9500 cm^{-1}	9500 cm^{-1} (70)
		15 000 cm^{-1}	15 300 cm^{-1} (160)

a : Référence 57 b : Référence 58 c : Référence 59

d : Référence 60 e : Référence 61

4.2.2 Structures cristallographiques

Puisque cette étude porte sur les déformations géométriques provenant d'excitations d'électrons, il est essentiel de bien connaître la structure de l'état fondamental. La méthode de prédilection pour répondre à ce problème est la diffraction des rayons-X. Cette dernière permet d'obtenir directement la structure du composé à l'état fondamental.

$(NEt_4)_2[NiX_4]$ $(X^- : Cl^-, Br^-)$

Un résumé des paramètres cristallographiques importants est présenté au tableau 4.2. Le groupe d'espace $P4_2/nmc$ observé pour le complexe chloro est de très haute symétrie. Dans cette structure, les 4 halogénures sont positionnés sur l'équipoint g de symétrie locale 2 alors que l'ion Ni(II) est positionné sur l'équipoint b de symétrie locale $\bar{4}2m$, ce qui confère une symétrie ponctuelle $\bar{4}2m$ (D_{2d}) au complexe.[62]

Tableau 4.2 Paramètres cristallographiques importants pour les structures des composés $(NEt_4)_2[NiX_4]$.

Composé	$(NEt_4)_2[NiCl_4]$[a]	$(NEt_4)_2[NiBr_4]$[b]	$(NEt_4)_2[NiBr_4]$[b]
Sys. Crist.	Tétragonal	Tétragonal	Monoclinique
Groupe d'espace	$P4_2/nmc$ (No. 137)	$P4_2/nmc$ (No. 137)	Cc (No. 9)
a (Å)	9,05(1)	8,8936(5)	24,5647(15)
b (Å)	9,05(1)	8,8936(5)	24,5647(15)
c (Å)	15,01(2)	15,709(2)	16,0181(18)
β (deg)	90	90	90
V ($Å^3$)	1230,6	1242,5(2)	9665,7(14)
Z	2	2	16
Température (K)	TP	230	100
R/R_w [$I/\sigma(I)>2$]	0,067	0,0574/0,0535	0,1013/0,0581
Mesure	Photo/Visuel	Diffractomètre	Diffractomètre

a : Référence 62 b : Ce travail

Cette symétrie correspond à un tétraèdre (T_d) légèrement étiré le long d'un des axes S_4 (étirement tétragonal). Comme le montre la figure 4.2, cette distorsion ne permet pas de conserver les 6 angles Cl-Ni-Cl équivalents à 109,47° (tétraèdre parfait). Les deux angles dont les médiatrices des segments Cl-Cl sont situées le long du seul axe S_4 conservé sont de 106,83(14)° alors que les quatre autres angles Cl-Ni-Cl (médiatrices parallèles aux axes C_2) sont de 110,81(7)°. Les 4 distances Ni-Cl restent équivalentes et sont de 2,245(3) Å.[62]

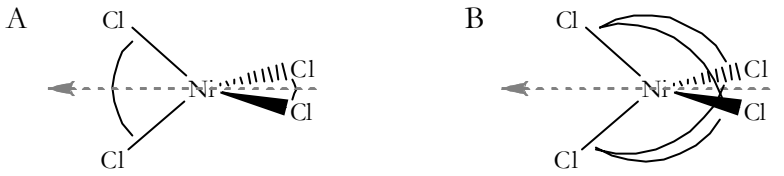


Figure 4.2 Représentation de la distorsion tétragonale du complexe $[NiCl_4]^{2-}$. L'axe S_4 restant est représenté par la flèche. Les deux angles Cl-Ni-Cl dont les médiatrices des segments Cl-Cl sont parallèles à l'axe S_4 (A) et les quatre angles dont les médiatrices sont perpendiculaires à l'axe S_4 (B).

À température relativement élevée (≥230 K), le complexe $(NEt_4)_2[NiBr_4]$ est iso-structural au complexe tétrachloro. Le complexe anionique $[NiBr_4]^{2-}$ se situe sur l'équipoint b et adopte donc la symétrie ponctuelle $\bar{4}2m$ (D_{2d}) tel que montré à la figure 4.3. Dans ce complexe, les longueurs des liaisons Ni-Br sont de 2,360(1) Å. Les deux angles Br-Ni-Br aux médiatrices parallèles à l'axe S_4 valent 108,64(7)° alors que les quatre autres angles sont de 109,89(3)°. La distorsion tétragonale de ce composé est plus petite que pour le composé tétrachloro puisque ces angles sont proches de la valeur pour les angles d'un tétraèdre (109,47°).

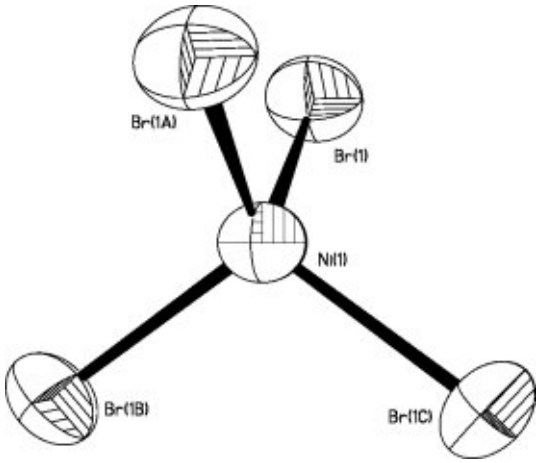


Figure 4.3 Dessin ORTEP de l'anion du composé $(NEt_4)_2[NiBr_4]$ à 230 K montrant la numérotation adoptée. Les ellipsoïdes sont représentés à 30% de probabilité. L'axe de rotation $\bar{4}$ est ici vertical.

La figure 4.4 montre que cet arrangement cristallin n'est pas conservé lors de l'abaissement de la température. À environ 220 K, de nouvelles réflexions apparaissent aux indices $h + \frac{1}{2}, k, l;\ h, k + \frac{1}{2}, l$. Alors que les paramètres a et b augmentent avec la température d'environ 2,5 mÅ/K, le paramètre de maille c se contracte de 1,2 mÅ/K. Malgré ces comportements divergents, le volume occupé par une unité du composé $(NEt_4)_2[NiBr_4]$ se dilate d'environ 0,21 $Å^3$/K par rapport à la maille à haute température.

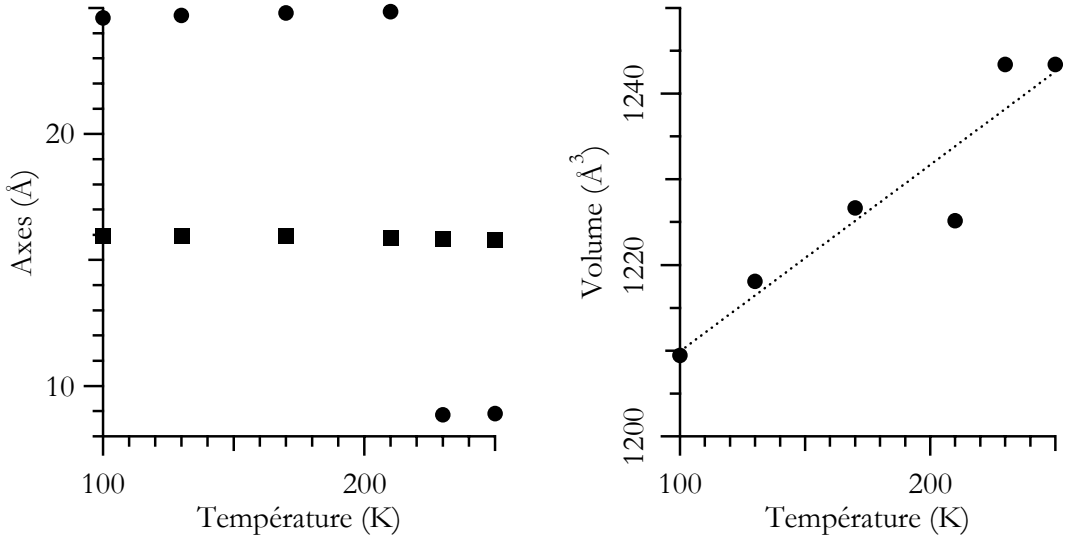


Figure 4.4 Évolution des paramètres (● axe a≈b; ■ axe c; β≈90°) et du volume de la maille lors de la variation de température. Le volume des mailles à basse température fut divisé par 8 (Z^{BT}/Z^{HT}) pour fin de comparaison ($Z^{HT} = 2$).

Cette transition de phase, qui semble octupler la taille de la maille, implique une légère variation de la structure montrée à la figure 4.5. À basse température, le composé $(NEt_4)_2[NiBr_4]$ adopte une structure ayant Cc comme groupe d'espace. Ceci provient de la perte des axes 4_2, $\bar{4}$, 2_1 et 2, de la majorité des plans de glissement ainsi que des centres d'inversion. Le seul plan de glissement subsistant à basse température (plan de glissement c ⊥ axe b) correspond au plan de glissement c orienté selon le plan 110 observable à haute température.

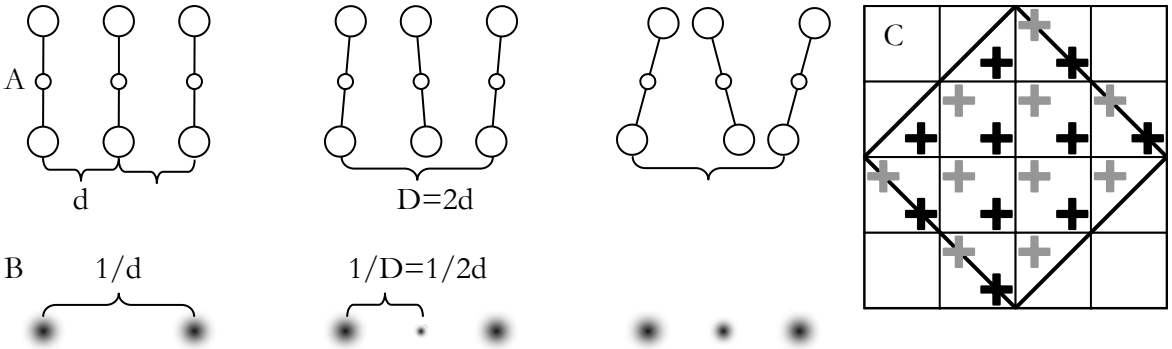


Figure 4.5 Schéma représentant la superstructure (A) et son effet sur les diagrammes de diffraction des rayons-X (B). Correspondance entre une petite maille (≥220 K) et la grande maille pour le composé $(NEt_4)_2[NiBr_4]$

La perte de symétrie et l'agrandissement non négligeable de la maille ont pour effet d'augmenter le nombre de paramètres à affiner et donc, d'indirectement diminuer la qualité de la structure cristallographique. Une autre complication rend difficile la bonne résolution de cette structure. La transition de phase ne semble pas uniforme dans tout le cristal. Comme le montre la figure 4.6, la transformation subie par la maille lors de la transition de phase peut créer différents domaines aux orientations cristallines identiques, mais ayant des arrangements internes différents. Ces domaines peuvent être considérés comme des cristaux maclés dont les patrons de diffraction se superposent l'un à l'autre mais dont l'indexation d'une réflexion est différente d'une orientation à l'autre. Pour le composé $(NEt_4)_2[NiBr_4]$, la relation de symétrie reliant les différentes orientations correspond à un axe de rotation $\bar{4}$ perpendiculaire à l'axe c. Puisque cet élément de symétrie n'est pas inclus dans le groupe de Laue (2/m), le maclage se nomme maclage pseudo-mérohèdrique.

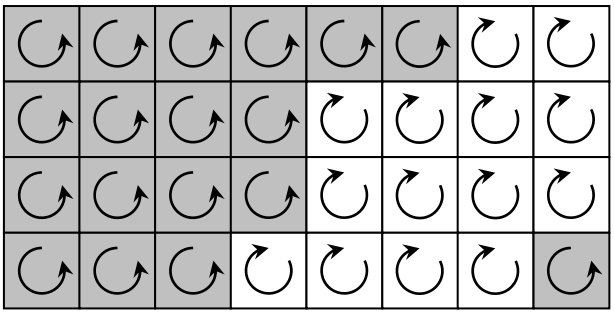


Figure 4.6 Représentation d'un maclage pseudo-mérohèdrique. Les flèches représentent le sens de la déformation présente à l'intérieur de la maille.

Malheureusement, toutes ces particularités structurales (perte symétrie, maclage, etc…) réduisent considérablement le ratio réflexions:paramètres. La structure cristallographique finale ne peut donc être résolue de façon satisfaisante. Les ellipsoïdes thermiques et les résultats géométriques obtenus sont instables lors de l'affinement.

À haute température, la structure des anions $[NiCl_4]^{2-}$ et $[NiBr_4]^{2-}$ est proche du tétraèdre parfait, l'ion tétrabromo étant le plus proche. Ils sont de symétrie D_{2d} provenant d'un léger étirement tétragonal de la symétrie T_d. Pour le composé contenant le tétrabromonickelate, l'abaissement de la température a pour effet de diminuer les paramètres de maille orientés de façon perpendiculaire à l'axe S_4 ($\bar{4}$) et d'augmenter le paramètre c qui est parallèle à cet axe. On peut supposer que l'étirement tétragonal augmente légèrement lors de l'abaissement de la température, mais la structure à basse température ne fut pas concluante.

$(NEt_4)[NiX_3(PPh_3)]$ (X^- : Cl^-, Br^-)

Un résumé des paramètres cristallographiques importants est présenté au tableau 4.3. La structure du composé $(NEt_4)[NiCl_3(PPh_3)]$ est déjà connue. Ces deux composés sont iso-structuraux puisque le groupe d'espace $Pb\bar{3}$ n'est qu'une orientation différente du groupe d'espace $Pa\bar{3}$.

Tableau 4.3 Paramètres cristallographiques importants pour les structures des composés $(NEt_4)[NiX_3P]$.

Composé	$(NEt_4)[NiCl_3(PPh_3)]$[a]	$(NEt_4)[NiBr_3(PPh_3)]$[b]
Masse molaire (g/mole)	557,58	690,96
Sys. Crist.	Cubique	Cubique
Groupe d'espace	$Pb\bar{3}$ (No. 205)	$Pa\bar{3}$ (No. 205)
a (Å)	17,6676(7)	17,73630(10)
V (Å^3)	5514,8(4)	5579,42(5)
Z	8	8
Longueur d'ondes (Å)	0,71073	1,54178
Température (K)	293(2)	100(2)
R/R_w [$I/\sigma(I)>2$]	ND/0,055	0,0417/0,0362

a : Référence 63 b : Ce travail

Pour le complexe $[NiCl_3(PPh_3)]^-$, le centre métallique se situe sur l'équipoint c positionné sur l'axe de rotation 3 ce qui lui donne 3 (C_3) comme symétrie ponctuelle. Les trois angles Cl-Ni-P équivalents sont de 103,65(8)°, la distance Ni-Cl vaut 2,233(2) Å alors que la liaison Ni-P est de 2,322(4) Å.[63]

Dans la structure du $[NiBr_3(PPh_3)]^-$, l'ion Ni(II) adopte pratiquement la même position. Il est très légèrement décalé de l'axe 3 d'environ 0,15 Å. De plus, les halogénures adoptent trois positions légèrement différentes provenant probablement des trois possibilités de positions pour l'ion Ni(II). Le contre-ion tétraéthylammonium est lui aussi situé sur l'axe 3 et est donc désordonné en trois orientations différentes puisqu'il ne peut adopter une

conformation présentant un axe 3. La figure 4.7 montre que ces différents désordres peuvent être reliés via l'interaction entre un éthyle du cation et un ligand bromo du complexe. Cette interaction pourrait expliquer la présence d'un angle Br-Ni-P plus petit que les autres (~100° vs. ~107°). Divers groupes d'espace ne présentant pas d'axe 3 (Pbcn et P1) ont été utilisés afin de résoudre ces désordres en abaissant la symétrie, mais ces tentatives se sont soldées par un échec.

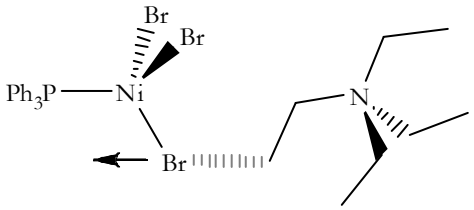


Figure 4.7 Relation entre le désordre du cation et de l'anion dans la structure du composé $(NEt_4)[NiBr_3(PPh_3)]$

Tableau 4.4 Distances et angles importants pour l'anion complexe des composés $(NEt_4)[NiX_3(PPh_3)]$

Composés	$(NEt_4)[NiCl_3(PPh_3)]$[a]	$(NEt_4)[NiBr_3(PPh_3)]$[b]
Ni-X (X :Cl^- ou Br^-)	2,233(2) Å	2,370(6) Å 2,372(6) Å 2,369(6) Å
Ni-P	2,322(4) Å	2,3023(18) Å
∠P-Ni-X (X :Cl^- ou Br^-)	103,65(8)°	99,9(6)° 106,6(6)° 107,5(4)°

a : Référence 63 b : Ce travail

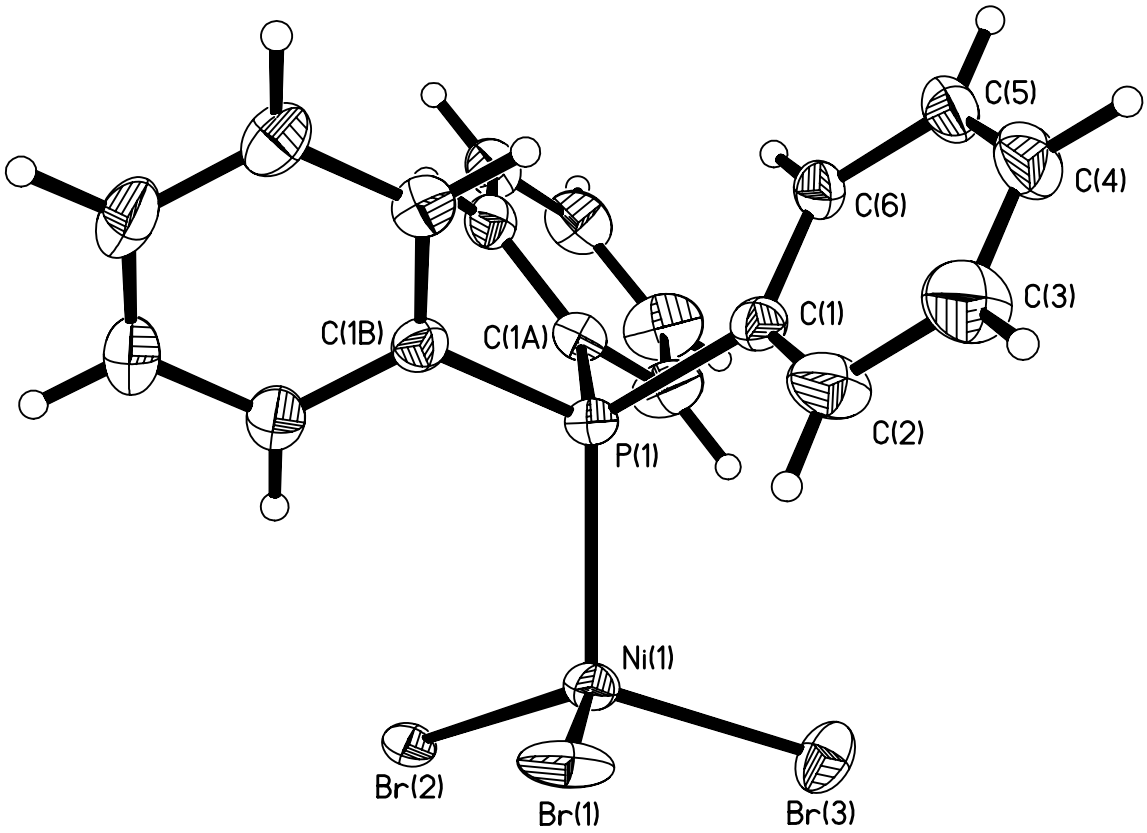


Figure 4.8 Dessin ORTEP de l'anion du composé $(NEt_4)[NiBr_3(PPh_3)]$ montrant la numérotation adoptée. Les ellipsoïdes sont représentés à 30% de probabilité alors que les hydrogènes sont de tailles arbitraires. L'axe de rotation 3 est ici vertical

4.3 Résultats spectroscopiques

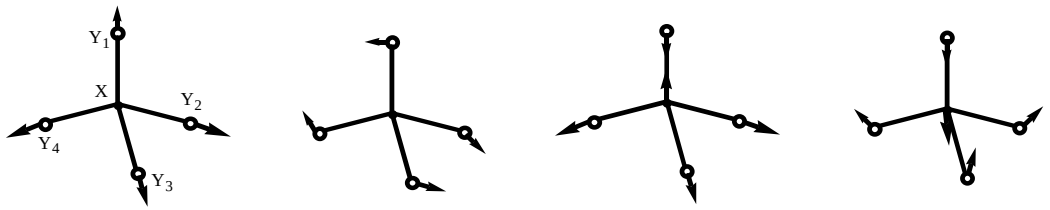
4.3.1 Spectroscopie Raman

La spectroscopie vibrationnelle est sensible à la symétrie du composé, tel que montré au tableau 4.5, et donne beaucoup d'informations sur la nature et la force de la liaison métal-ligand à l'état fondamental. Ce sont ces liaisons qui sont principalement affectées lors des transitions d-d puisque les orbitales d adoptent un caractère anti-liant par rapport aux liaisons métal-ligand.[55]

Tableau 4.5 Symétrie des transitions vibrationnelles permises en spectroscopie Raman et en spectroscopie IR selon la symétrie du complexe.

	Raman		IR	
Symétrie	Permises	Interdites	Permises	Interdites
T_d	A_1, E, T_2	A_2, T_1	T_2	A_1, A_2, E, T_1
D_{2d}	A_1, B_1, B_2, E	A_2	B_2, E	A_1, A_2, B_1,
C_{3v}	A_1, E	A_2	A_1, E	A_2

Un complexe XY_4 de symétrie T_d possède quatre modes vibrationnels (présentés à la figure 4.9) qui sont tous permis en spectroscopie Raman. Deux de ces modes sont des étirements X-Y. Un complexe de symétrie D_{2d} (déformation tétragonale) possède sept modes dont trois étirements visibles en Raman et un complexe de symétrie C_{3v} (étirement trigonal) a six modes vibrationnels visible en Raman dont trois correspondent à des étirements X-Y.



ν_1 (a_1) ν_2 (e) ν_3 (t_2) ν_4 (t_2)

Figure 4.9 Représentation et étiquettes de symétrie des modes vibrationnels d'un composé XY_4 tétraédrique. Les modes ν_1 et ν_3 sont des étirements X-Y alors que ν_1 et ν_3 sont des déformations.

En comparant les spectres des composés $(NEt_4)_2[NiCl_4]$ et $(NEt_4)_2[NiBr_4]$, en figure 4.10, il est possible d'identifier les pics provenant du complexe anionique. Dans ces spectres, trois pics provenant des étirements métal-ligand sont clairement visibles, ce qui indique que les complexes ne sont pas de symétrie parfaitement tétraédrique. Malheureusement, la région spectrale caractéristique aux déformations ($\nu < 150$ cm^{-1}) n'est pas visible sur ces spectres puisque le filtre coupant la longueur d'onde du laser élimine la lumière sur une plage d'environ ± 150 cm^{-1}. Le spectre Raman à basse énergie du complexe $(NEt_4)_2[NiCl_4]$ montre différents pics, mais puisque cette expérience n'a pas pu être refaite avec le complexe $(NEt_4)_2[NiBr_4]$, il est difficile d'y attribuer les bandes. Les complexes $(NEt_4)_2[NiX_4]$, ont déjà été étudiés par spectroscopie infrarouge.[57] Ces résultats Raman et les informations vibroniques observées dans nos spectres UV-Vis (*vide infra*) nous permettent d'identifier les différents modes vibrationnels pour le complexe $(NEt_4)_2[NiCl_4]$

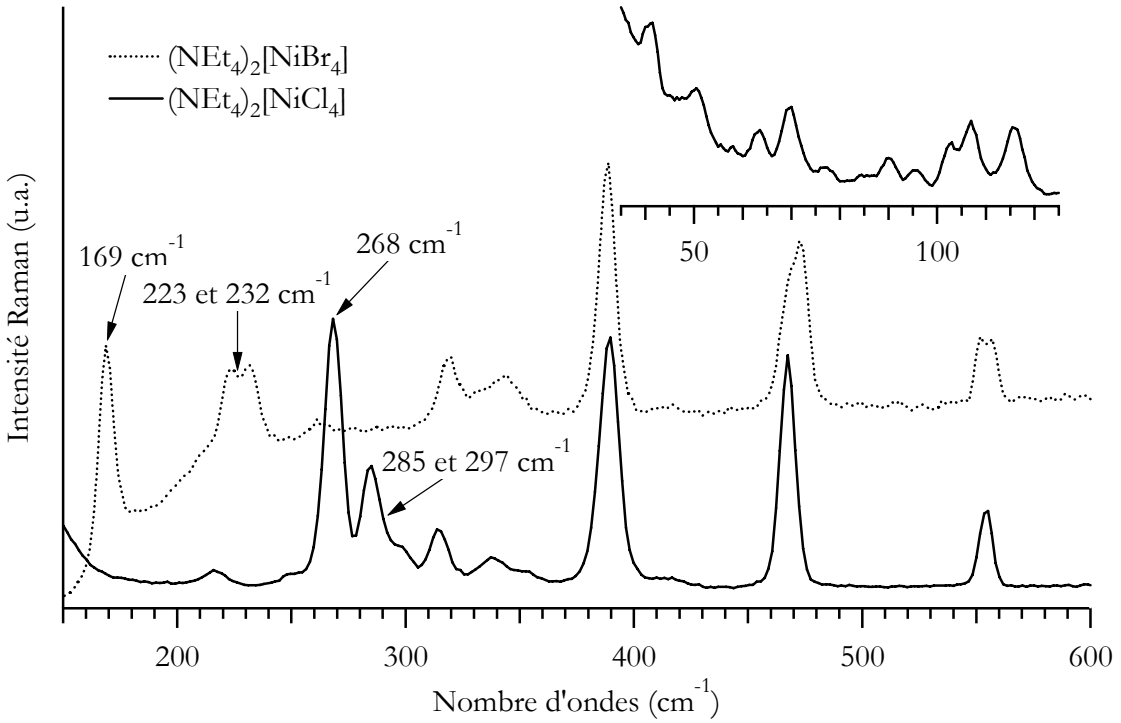


Figure 4.10 Spectres Raman des composés $(NEt_4)_2[NiCl_4]$ et $(NEt_4)_2[NiBr_4]$. L'encadré représente la région des bas déplacements Raman pour le complexe $(NEt_4)_2[NiCl_4]$.[64] Les flèches indiquent les modes vibrationnels les plus influencés par la substitution des ligands.

Dans le cas des complexes $(NEt_4)[NiX_3(PPh_3)]$, il est aussi possible de déterminer les pics provenant de l'unité pseudo-tétraédrique NiX_3P en comparant les spectres des composés chloro et bromo. Comme on peut le voir dans la figure 4.11, dans ce type de complexe, la variation des déplacements Raman avec la substitution des ligands halogéno semble moins importante. Ceci vient de la présence d'une phosphine qui a pour effet de réduire la variation de la masse réduite d'un composé à l'autre, et donc de la fréquence vibrationnelle.

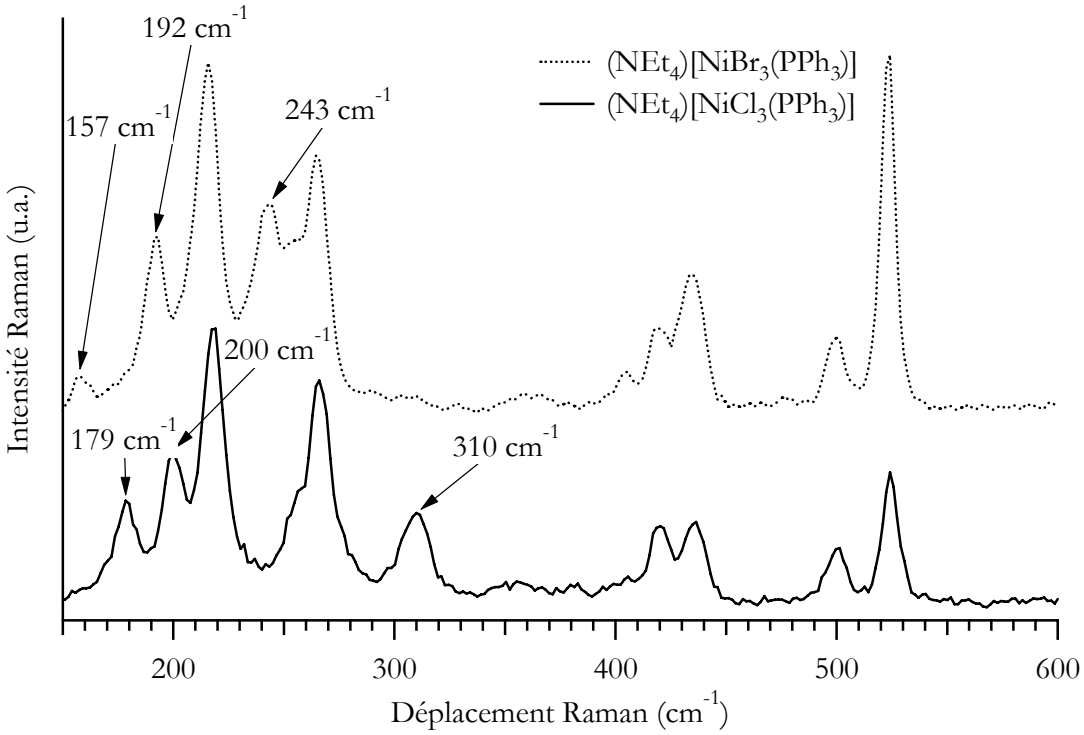


Figure 4.11 Spectres Raman des composés $(NEt_4)[NiCl_3(PPh_3)]$ et $(NEt_4)_2[NiBr_3(PPh_3)]$. Les flèches indiquent les modes vibrationnels les plus influencés par la substitution des ligands.

L'assignation des différents modes vibrationnels est montrée aux tableaux 4.6 et 4.7. Pour les composés $(NEt_4)[NiX_3(PPh_3)]$, l'assignation du mode vibrationnel ν_3 diffère de l'étude infrarouge effectuée par Bradbury.[60] Les pics Raman dont la fréquence variait significativement avec la substitution des ligands chloro par des ligands bromo ont été attribués à des vibrations métal-ligand. La fréquence des pics à ~215 cm^{-1} et ~265 cm^{-1} varie très peu avec la substitution et ces derniers peuvent être considérés comme des modes vibrationnels centrés sur le ligand triphénylphosphine ou sur le cation tétraéthylammonium.

Tableau 4.6 Attribution des pics Raman des complexes $(NEt_4)_2[NiCl_4]$ et $(NEt_4)_2[NiBr_4]$

Mode	Symétrie T_d	Symétrie D_{2d}	$(NEt_4)_2[NiCl_4]$ Raman[a]	$(NEt_4)_2[NiCl_4]$ IR[b]	$(NEt_4)_2[NiBr_4]$ Raman[a]	$(NEt_4)_2[NiBr_4]$ IR[b]
ν_2	e	b_1 a_1	50 70	79	-	83
ν_4	t_2	b_2 e	107 115	112	-	-
ν_1	a_1	a_1	268	-	169	-
ν_3	t_2	e b_2	285 297	289	223 232	224 231

a : Ce travail b : Référence 57

Tableau 4.7 Attribution des pics Raman des complexes $(NEt_4)[NiCl_3(PPh_3)]$ et $(NEt_4)_2[NiBr_3(PPh_3)]$

Mode	Symétrie T_d	Symétrie C_{3v}	$(NEt_4)[NiCl_3(PPh_3)]$ Raman[a]	$(NEt_4)[NiCl_3(PPh_3)]$ IR[b]	$(NEt_4)[NiBr_3(PPh_3)]$ Raman[a]	$(NEt_4)[NiBr_3(PPh_3)]$ IR[b]
ν_2 ou ν_4	-	-	-	119	-	86
ν_3	t_2	e a_1	179 200	177 278	157 192	 190, 212
ν_1	a_1	a_1	310	308	243	242

a : Ce travail b : Référence 60

Une équation simple permet de déterminer la constante de force de la vibration, ce qui peut donner un indice sur la force d'une liaison :

$$v = \left(\frac{1}{2\pi}\right)\sqrt{\frac{k}{\mu}} \tag{4.1}$$

où v est la fréquence. Dans le cas des complexes de symétrie D_{2d}, les vibrations de symétrie a_1 n'impliquent que les atomes d'halogènes puisque le nickel ne bouge pas. La masse réduite de ces vibrations est la masse de l'halogène correspondant. Le centre de masse des composés de symétrie C_{3v} n'est pas fixé sur le centre métallique. De plus, dans le cas des composés $[NiX_3(PPh_3)]^-$, les quatre ligands ne sont pas de même masse. La masse réduite des modes vibrationnels ne peut donc pas être calculée aisément. Les constantes de force calculées sont présentées au tableau 4.8.

Tableau 4.8 Constantes de force des modes vibrationnels de symétrie a1 pour les composés $(NEt_4)_2[NiX_4]$

Composé	a_1 (cm^{-1})	μ (g/mole)	k (mdynes*$Å^{-1}$)
$(NEt_4)_2[NiCl_4]$	70 (déformation)	35,4527	0,10
$(NEt_4)_2[NiCl_4]$	268 (étirement)	35,4527	1,50
$(NEt_4)_2[NiBr_4]$	169 (étirement)	79,904	1,34

La constante de force est souvent associée, à tort, à la force de la liaison. Malheureusement, il n'existe pas de relation simple entre cette constante et l'énergie de dissociation de la liaison. La constante de force représente la courbature (deuxième dérivée) du potentiel alors que l'énergie de dissociation est la profondeur du puit de potentiel. Il est cependant intéressant d'observer cette constante pour une même famille de composés où la nature des liaisons reste similaire. La constante de force aura alors un lien qualitatif avec l'énergie de dissociation et possiblement avec les paramètres e_σ et e_π décrivant l'interaction entre le métal et les ligands dans le modèle du recouvrement angulaire (*vide infra*).

On observe que dans nos composés, la liaison Ni-Br est qualitativement plus faible que la liaison Ni-Cl, ce qui est en accord avec la série spectrochimique. Le ratio des constantes de force est approximativement 1,12. Un ratio de la force d'interaction ($e_\sigma + 2e_\pi$) peut être obtenu à partir de l'étude visible proche-infrarouge. L'étude complète (déformation + couplage spin-orbite) propose un ratio de force valant 1,13. Cette corrélation est fort satisfaisante vu la nature qualitative de cette approximation.

4.3.2 Spectroscopie d'absorption visible proche-infrarouge

Les structures des complexes étudiés sont très proches du tétraèdre parfait. Nous pouvons donc comparer les spectres avec le diagramme Tanabe-Sugano[53] pour cette structure idéalisée, figure 4.1, afin d'avoir une première approximation des paramètres du champ des ligands.

Du point de vue atomique, les transitions d-d sont interdites par la règle de Laporte. Lors de la coordination de ligands, les orbitales moléculaires formées perdent une partie de leur caractère d. Lorsque le complexe synthétisé ne possède pas de centre d'inversion, les transitions d-d observées peuvent être relativement intenses. La relativement forte absorptivité molaire des transitions d-d observables dans les spectres de nos complexes (voir figures 4.12 et 4.13) ainsi que la similitude entre les spectres à l'état solide et en solution (voir annexe 1) laisse supposer que la symétrie tétraédrique est conservée en solution.

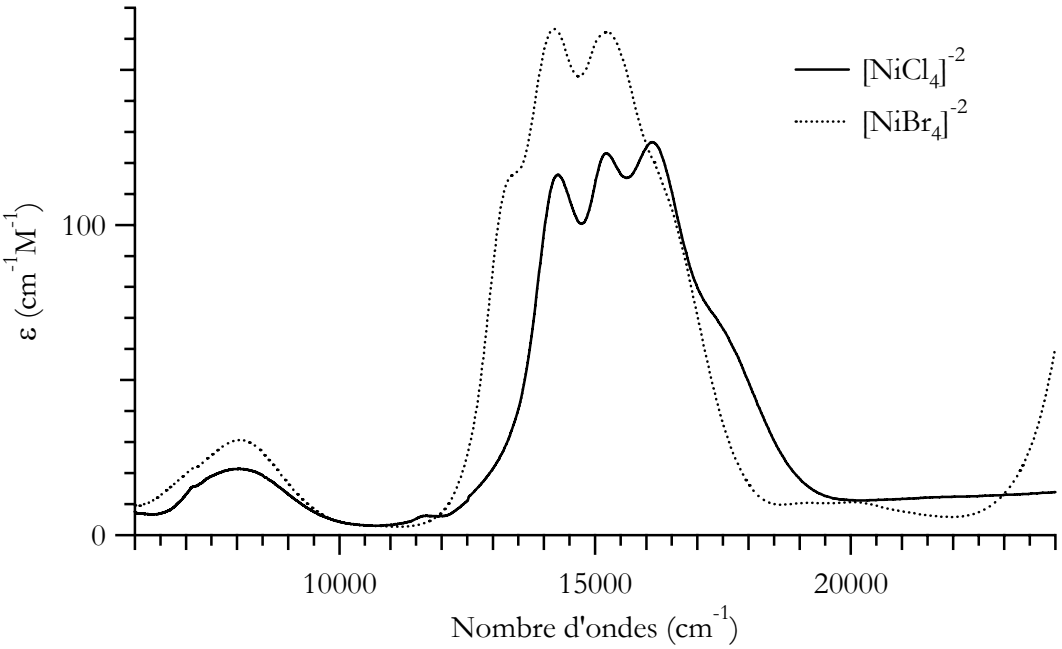


Figure 4.12 Spectres des complexes $(NEt_4)_2[NiCl_4]$ et $(NEt_4)_2[NiBr_4]$ en solution d'acétonitrile.

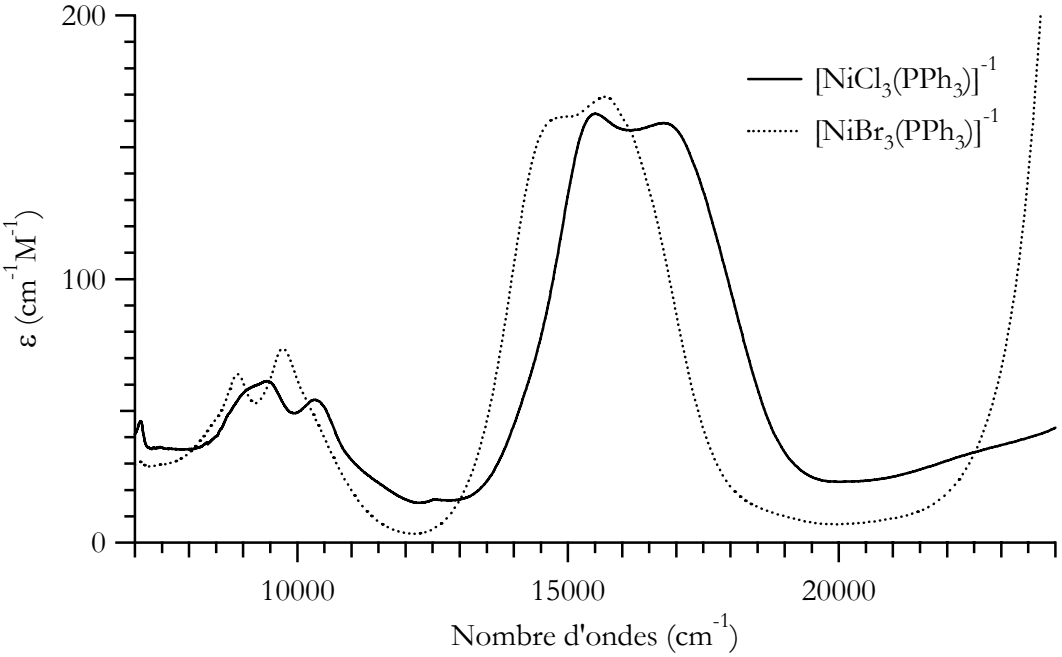


Figure 4.13 Spectres des complexes $(NEt_4)[NiCl_3(PPh_3)]$ et $(NEt_4)[NiBr_3(PPh_3)]$ en solution d'acétonitrile.

Deux bandes sont clairement visibles sur ces spectres en solution : une première dans le proche infrarouge (~9000 cm^{-1}; $\varepsilon \approx 40$ $cm^{-1}M^{-1}$) et une seconde dans le visible (~15 000 cm^{-1}; $\varepsilon \approx 150$ $cm^{-1}M^{-1}$). La hausse d'absorptivité observée à haute énergie ($E > 25\,000$ cm^{-1}) est attribuable à un transfert de charge et elle ne peut donc être décrite à l'aide de la théorie du champ cristallin. Le diagramme Tanabe-Sugano montre qu'il n'y a que trois états excités triplets provenant de transitions électroniques d-d. Les trois transitions correspondantes sont permises selon la règle de Laporte et selon la règle de conservation de spin, mais seules les transitions $^3T_1 \rightarrow {}^3T_2$ et $^3T_1 \rightarrow {}^3T_1$ sont totalement permises puisqu'elles représentent un déplacement d'un seul électron. L'absorptivité molaire de la transition $^3T_1 \rightarrow {}^3A_2$ devrait être plus faible que celle des deux autres, puisqu'elle est interdite par la règle des deux électrons.[65] Des deux transitions d-d observées, c'est celle à plus basse énergie (~9000 cm^{-1}) qui est la moins intense. Elle peut donc être assignée à la transition $^3T_1 \rightarrow {}^3A_2$ alors que la bande à plus haute énergie correspond à la transition $^3T_1 \rightarrow {}^3T_1$. Cette ordre énergétique implique que, pour ces complexes, les valeurs de Dq/B sont inférieures à 1,4 ce qui est normal pour un complexe tétraédrique.

Les bandes d'absorption $^{3}T_1 \rightarrow {}^{3}A_2$ des spectres des complexes $[NiX_3(PPh_3)]^-$ présentent un creux en leur milieu. De plus, elles sont légèrement plus intenses que celles des complexes $[NiX_4]^{2-}$ ($\varepsilon \approx 60$ $cm^{-1}M^{-1}$ vs. 25 $cm^{-1}M^{-1}$). La première observation pourrait provenir d'interférences destructives entre l'état $^{3}A_2$ et les états ^{1}E et $^{1}T_2$ amenant la formation d'un trou dans la bande.[66,67] La deuxième provient vraisemblablement du couplage entre l'état $^{3}A_2$ et l'état $^{3}T_2$ présent à plus basse énergie puisque, comme le montre le spectre de réflectance diffuse (figure 4.14), ces derniers sont proches en énergie. La transition $^{3}T_1 \rightarrow {}^{3}T_2$ est totalement permise et, via le couplage des états excités, elle pourrait « donner » de la permission à la transition $^{3}T_1 \rightarrow {}^{3}A_2$. Ces potentielles interactions seront discutées plus loin, puisque leur interprétation requière des modèles complexes.

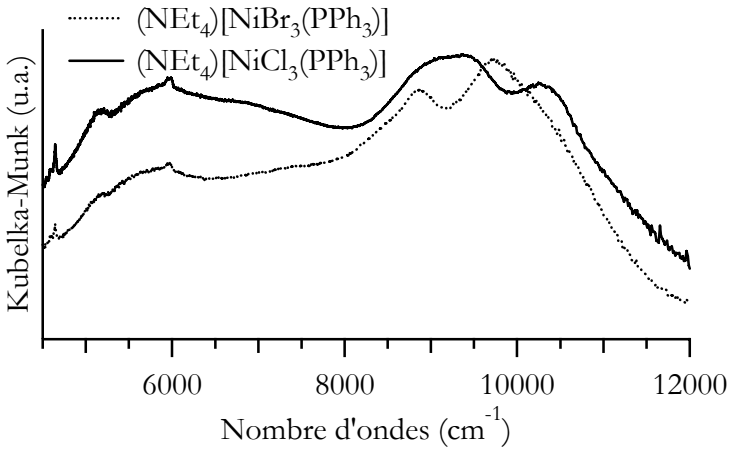


Figure 4.14 Spectres de réflectance diffuse de la région $^{3}T_1 \rightarrow {}^{3}T_2$ et $^{3}T_1 \rightarrow {}^{3}A_2$ des complexes $(NEt_4)[NiCl_3(PPh_3)]$ et $(NEt_4)[NiBr_3(PPh_3)]$ à l'état solide.

Une première approximation de la force du champ cristallin, montrée au tableau 4.9, peut être faite à l'aide de l'énergie des transitions $^{3}T_1 \rightarrow {}^{3}T_1$ et $^{3}T_1 \rightarrow {}^{3}A_2$ et des équations déduites à l'annexe 2.[68]

$$Dq = \frac{9(2E_1 - E_2) \pm \sqrt{85(E_2)^2 - 4(2E_1 - E_2)^2}}{340} \tag{4.2}$$

$$B = 2Dq - \frac{(2E_1 - E_2)}{15} \tag{4.3}$$

Où E_1 correspond à l'énergie de la transition vers l'état $^{3}A_2$ alors que E_2 correspond à l'énergie de la transition vers l'état $^{3}T_1$.

Tableau 4.9 Paramètres approximatifs de force des ligands (10Dq) et de répulsion électronique (B) pour les spectres en solution. La signification de E_1 et E_2 est expliquée aux équations 4.2 et 4.3

Paramètres	E_1 (cm^{-1})	E_2 (cm^{-1})	Dq (cm^{-1})	B (cm^{-1})	Dq/B
$(NEt_4)_2[NiCl_4]$	8 000	15 500	430	830	0,52
$(NEt_4)_2[NiBr_4]$	8 000	14 600	430	770	0,56
$(NEt_4)[NiCl_3(PPh_3)]$	9 700	16 100	520	830	0,63
$(NEt_4)[NiBr_3(PPh_3)]$	9 300	15 200	500	780	0,65
$NiCl_6$[a]	-	-	634	799	0,79
$NiBr_6$[a]	-	-	687	716	0,95
Ion libre[b]	-	-	-	1082	-

a : Composés Ni^{2+}:$CsCdX_3$ (X :Cl^- ou Br^-) Référence 69 b : Référence 70

Cette approximation propose une petite valeur de Dq/B, ce qui est normal puisque dans un tétraèdre, l'interaction des ligands avec les orbitales t_2 et e est relativement similaire. La différence d'énergie entre les deux n'y est donc pas aussi grande que pour un octaèdre. Le ligand triphénylphosphine semble avoir une grande influence sur la valeur de Dq alors que la nature du ligand halogéno influence peu cette dernière. La valeur de Dq pour le composé $[NiCl_3(PPh_3)]^-$ est légèrement plus élevée que pour l'analogue bromé. Ces observations sont en accord avec la série spectrochimique qui stipule qu'un ligand chloro induit une plus grande levée de dégénérescence des orbitales d qu'un ligand bromo. De plus, le ligand triphénylphosphine est considéré comme un ligand fort pouvant facilement déplacer des ligands halogéno et devrait donc créer un champ de ligand plus fort. La nature du ligand halogéno influence grandement la valeur de B. Cette dernière correspond à la répulsion électronique et représente la nature covalente de l'interaction métal-ligand. La série néphélauxétique stipule que le bromo est un ligand mou qui induit de plus faible valeur de B que le ligand chloro. Ceci correspond aux valeurs de B calculées.

4.4 Modèles théoriques

4.4.1 Modèle du recouvrement angulaire

Ce modèle est fort intéressant puisqu'il nous permet de bien assigner les bandes d'absorption en plus de fournir des informations sur l'effet de la distorsion et du couplage spin-orbite sur la nature des états. Une première approximation, montrée à la figure 4.15, peut être faite en utilisant la symétrie T_d, en ignorant la distorsion structurale ainsi que le couplage spin-orbite. Les paramètres obtenus serviront de point de départ pour les modèles plus complexes tenants compte de la distorsion et du couplage spin-orbite.

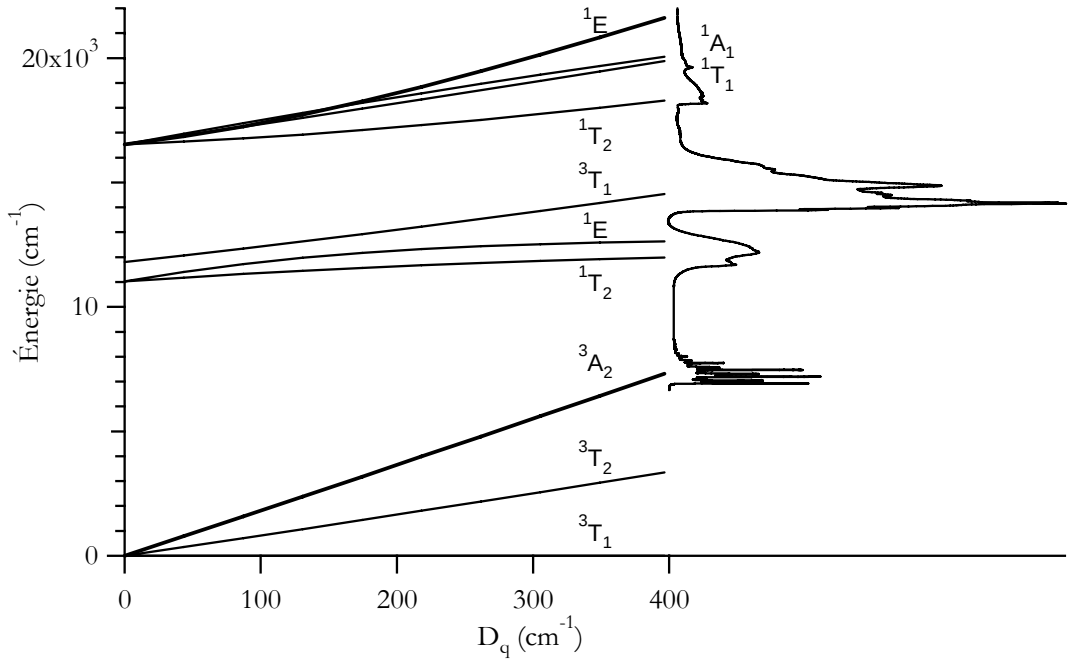


Figure 4.15 Spectre d'absorption de monocristaux du $(NEt_4)_2[NiCl_4]$ à basse température (5K)[64] et diagramme Tanabe-Sugano[53]. Les paramètres de Racah ont été optimisées (B = 787 cm^{-1} et C = 3545 cm^{-1})

De plus, il est possible d'obtenir une valeur approximative pour Dq ($\Delta_{tet} = 10Dq$) ce qui nous permet de comparer les différentes approximations comme celle utilisée pour calculer Dq à partir de l'énergie de deux bandes d'absorption (Annexe 2).

$$10Dq = \Delta_{tet} \cong \tfrac{4}{9}[3e_\sigma(Cl) - 4e_\pi(Cl)] \quad (4.4)$$

$$10Dq = \Delta_{tet} \cong \tfrac{1}{3}[3e_\sigma(Cl) - 4e_\pi(Cl)] + \tfrac{1}{9}[3e_\sigma(P) - 4e_\pi(P)] \quad (4.5)$$

Déformations

La déformation d'un complexe peut provenir de différentes sources. L'effet Jahn-Teller résulte de la levée de dégénérescence de l'état fondamental. L'état fondamental pour un complexe d^8 tétraédrique est $^3T_1$, ce dernier possédant une dégénérescence de trois. Comme le montre la figure 4.16, l'allongement tétragonal de ce type de complexe amène la levée de la dégénérescence de cet état (et des orbitales t_2 et e). Cette déformation stabilise une composante de l'état fondamental ($^3A_2$) par rapport aux autres composantes (^3E).

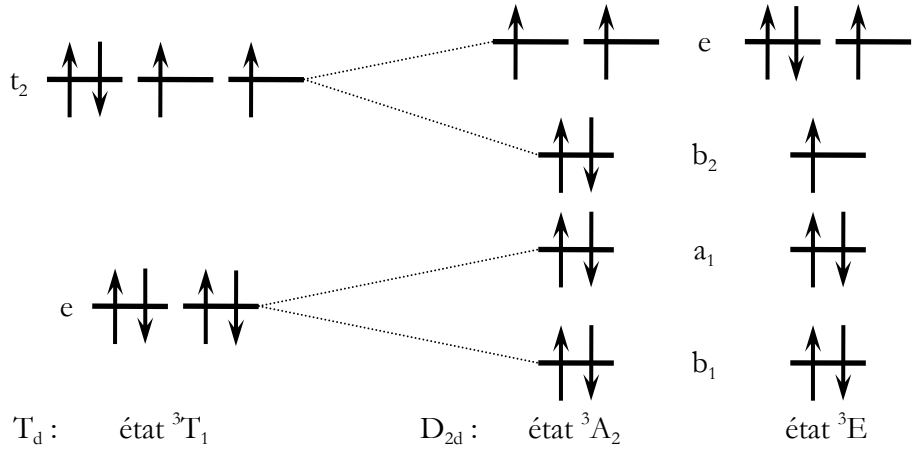


Figure 4.16 Déformation tétragonale d'un complexe d^8 tétraédrique. L'étirement tétragonal amène la levée de dégénérescence de l'état fondamental $^3T_1$.

Dans des complexes de symétrie cubique (T_d, O_h), la déformation tétragonale est l'étirement ou la compression le long de l'axe S_4 (C_4 dans le cas de l'octaèdre) alors qu'une déformation trigonale est un étirement ou une compression le long de l'axe C_3 (ou S_6 dans le cas de l'octaèdre). Ces déformations changent la symétrie des complexes (tétragonale : $T_d \rightarrow D_{2d}$, $O_h \rightarrow D_{4h}$ et trigonale : $T_d \rightarrow C_{3v}$, $O_h \rightarrow D_{3d}$). Comme le montre le tableau 4.10, la théorie des groupes permet de déterminer le nombre ainsi que l'étiquette de symétrie des états scindés.

Tableau 4.10 Variation des étiquettes de symétrie T_d selon la déformation subie par le composé.[71]

Symétrie T_d	A_1	A_2	E	T_1	T_2
Symétrie D_{2d}	A_1	B_1	$A_1 + B_1$	$A_2 + E$	$B_2 + E$
Symétrie C_{3v}	A_1	A_2	E	$A_2 + E$	$A_1 + E$

Comme il est possible de l'observer dans le tableau 4.11, les paramètres e_σ et e_π du ligand bromo du complexe anionique $[NiBr_4]^{2-}$ sont systématiquement plus petits que ceux de composé chloro correspondant. Ces paramètres représentent la force de l'interaction (σ ou π) entre le métal et ces ligands. Dans nos complexes, les ligands chloro interagissent plus fortement avec l'ion Ni(II) que les ligands bromo. La série spectrochimique mentionne cette tendance puisque celle-ci fut observée pour plusieurs autres composés. Ces paramètres sont comparables, malgré qu'ils soient légèrement plus forts que ceux obtenus pour des complexes à 6 coordinations [$e_\sigma(Cl^-) \approx 3700$ cm^{-1}, $e_\pi(Cl^-) \approx 990$ cm^{-1}, $e_\sigma(Br^-) \approx 3300$ cm^{-1}, $e_\pi(Br^-) \approx 800$ cm^{-1}] [66,67]. Le couplage spin-orbite n'est pas pris en compte dans cette approximation et son effet doit être compensé par le champ de ligand, ce qui explique la force relative des paramètres observés.

Tableau 4.11 Paramètres AOM pour les ions $[NiX_4]^{2-}$ provenant des spectres de cristaux de $(NEt_4)_2[NiX_4]$ à basse température (5 K). Le terme ∠X-Ni-X représente les deux angles dont les médiatrices des segments X-X sont parallèles à l'axe S_4. Ces angles sont représentés à la figure 4.2

Complexe	$[NiCl_4]^{2-}$		$[NiBr_4]^{2-}$	
∠X-Ni-X	109,47° (T_d)	106,83° (D_{2d})	109,47° (T_d)	108,64° (D_{2d})
B (cm^{-1})	787	771	728	729
C (cm^{-1})	3545	3500	3320	3291
e_σ (cm^{-1})	4374	4281	4194	4148
e_π (cm^{-1})	1050	1040	991	981
Dq (cm^{-1})	396,5	386,0	383,1	379,5
Dq/B	0,504	0,501	0,526	0,520

Les paramètres de Racah décrivant la répulsion électronique sont plus petits pour le $[NiBr_4]^{2-}$ que pour le complexe tétrachloro. Ces paramètres sont systématiquement plus petit que ceux de l'ion libre ($B_0 = 1082$ cm^{-1})[70]. Dans un complexe, les orbitales d du nickel

sont délocalisées sur les atomes des ligands ce qui entraîne une diminution de l'interaction entre deux électrons dans une même orbitale, et donc du paramètre de Racah B. Puisque les orbitales atomiques du brome sont légèrement plus diffuses que celles du chlore, l'effet y est encore plus important pour le complexe tétrabromo. Ce phénomène est connu sous le nom de la série néphélauxétique. Ces paramètres sont comparables à ceux des complexes hexacoordonnés [$B(Cl^-) \approx 800\ cm^{-1}$, $C(Cl^-) \approx 3140\ cm^{-1}$, $B(Br^-) \approx 720\ cm^{-1}$, $C(Br^-) \approx 2850\ cm^{-1}$][69]. Les paramètres ainsi que l'approximation de la valeur de Dq/B (Cl^- : 0,52, Br^- : 0,56) obtenus à l'aide de la première approximation sont comparables à ceux trouvés ici.

Comme le montre la figure 4.17, l'étirement tétragonal présent dans les complexes $(NEt_4)_2[NiX_4]$ (où X = Cl^- ou Br^-) amène la formation d'états de même symétrie et de même spin proche en énergie alors qu'ils étaient de symétries différentes avant la déformation. Parmi les deux états $^1A_1$ présents sur la plage spectrale montrée, un conduit à une transition permise par la règle des deux électrons ($^1A_1\ e^3t_2^5$) alors que la transition vers le second est interdite selon cette même règle ($^1E\ e^2t_2^6$). La déformation, en permettant le couplage entre ces deux états, peut donc changer l'intensité des transitions vers ces états. Différemment, l'état $^3A_2$ (qui devient $^3B_1$) reste toujours le seul triplet adoptant sa symétrie. Sa configuration électronique reste donc pure $e^2t_2^6$ si on ne considère pas le couplage spin-orbite.

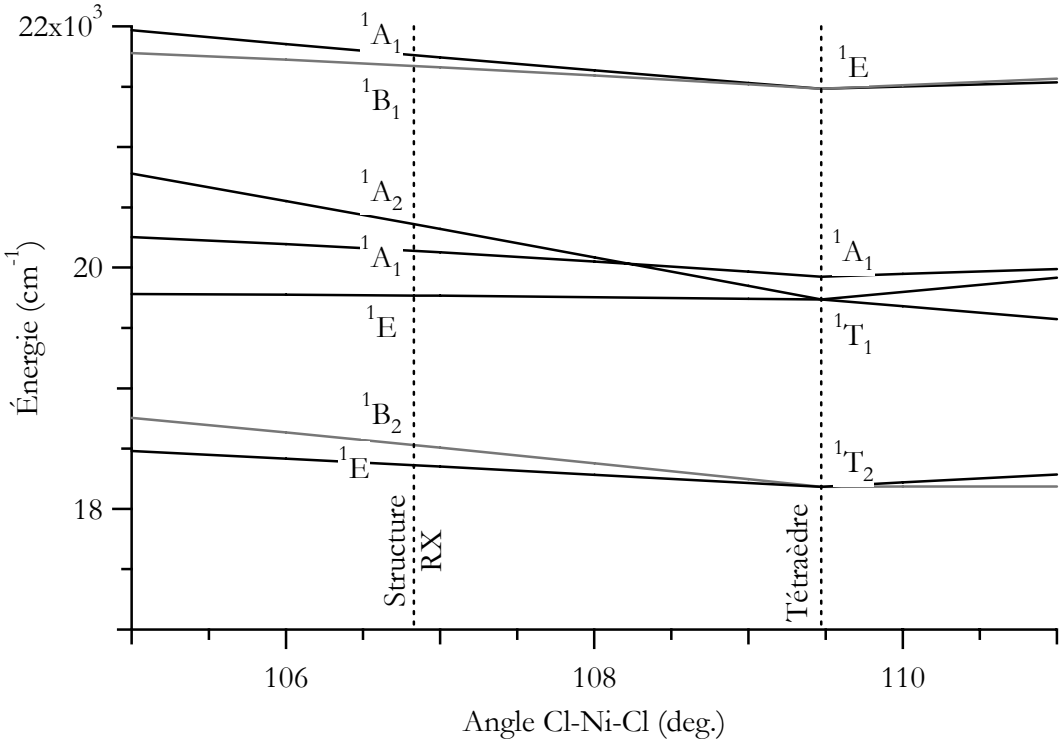


Figure 4.17 Variation de l'énergie des états selon la déformation tétragonale dans la région des singulets de haute énergie. Les énergies des états ont été obtenues à l'aide du modèle de recouvrement angulaire.

Le modèle du recouvrement angulaire nous permet de calculer la configuration électronique des différents états. Le tableau 4.12 montre que, comme prévu, la configuration électronique de l'état $^3A_2(e^2t_2^6)$ est exactement $e^2t_2^6$ même après la déformation tétragonale. L'état $^1E(e^2t_2^6)$ couple avec l'état $^1E(e^4t_2^4)$ ce qui altère sa configuration électronique. Après la déformation tétragonale, la configuration électronique des deux composantes de cet état reste similaire ($\sim e^{2,2}t_2^{5,8}$) à ce qui a été calculé avec l'approximation tétraédrique, mais la configuration électronique de la composante $^1A_1$ est légèrement plus contaminée puisque cet état peut coupler avec l'état $^1A_1(e^3t_2^5)$ proche en énergie. L'observation la plus intéressante de ce calcul est la configuration électronique de l'état fondamental $^3T_1(e^4t_2^4)$. Celle-ci, en interagissant avec l'état $^3T_1(e^3t_2^5)$, change quelque peu et affecte le caractère « deux électrons » des transitions $^3T_1(e^4t_2^4) \rightarrow \Gamma(e^2t_2^6)$.

Tableau 4.12 Configurations électroniques de l'état fondamental et des états provenant d'excitation de deux électrons dans les composés $[NiX_4]^{2-}$. Le terme ∠X-Ni-X représente les deux angles dont les médiatrices des segments X-X sont parallèles à l'axe S_4. Ces angles sont représentés à la figure 4.2

Complexe	$[NiCl_4]^{2-}$		$[NiBr_4]^{2-}$	
∠X-Ni-X	109,47° (T_d)	106,83° (D_{2d})[a]	109,47° (T_d)	108,64° (D_{2d})[a]
$^3T_1$ ($e^4t_2^4$)	$e^{3,88}t_2^{4,12}$	$e^{3,89}t_2^{4,11}$ $e^{3,88}t_2^{4,12}$	$e^{3,88}t_2^{4,12}$	$e^{3,89}t_2^{4,11}$ $e^{3,88}t_2^{4,12}$
$^3A_2$ ($e^2t_2^6$)	$e^{2,00}t_2^{6,00}$	$e^{2,00}t_2^{6,00}$	$e^{2,00}t_2^{6,00}$	$e^{2,00}t_2^{6,00}$
^1E ($e^2t_2^6$)	$e^{2,20}t_2^{5,80}$	$e^{2,19}t_2^{5,81}$ $e^{2,23}t_2^{5,77}$	$e^{2,19}t_2^{5,81}$	$e^{2,19}t_2^{5,81}$ $e^{2,20}t_2^{5,80}$

a : $^3T_1 = {}^3A_2 + {}^3E$ respectivement $\quad {}^3A_2 = {}^3B_1 \quad {}^1E = {}^1B_1 + {}^1A_1$ respectivement

La déformation des complexes anioniques pseudo-tétraédriques $[NiX_3(PPh_3)]^-$ est légèrement différente. Elle ne provient pas simplement d'une petite différence d'angle, mais de la substitution d'un ligand. Alors que les trois ligands halogénures sont donneur σ et donneur π, le ligand triphénylphosphine est reconnu comme étant un fort donneur σ et un accepteur π.[61,72] Une étude spectroscopique[72] sur les complexes du type $NiX_2(PPh_3)_2$ propose des valeurs de e_σ et e_π pour le ligand triphénylphosphine [$e_\sigma(PPh_3) \approx 4500$ cm^{-1} et $e_\pi(PPh_3) \approx -2500$ cm^{-1}] qui peuvent servir de point de départ. Cette valeur de e_σ, plus grande que celle d'un ligand halogéno, est satisfaisante, mais la force de e_π semble grande. Dans leur approximation, ils utilisaient 2000 cm^{-1} pour modéliser la donation π des différents ligands chloro ce qui est surévalué. Avec une équation similaire à 4.5 et en considérant 1000 cm^{-1} comme étant une valeur acceptable de e_π pour les ligands chloro, il est possible d'estimer une valeur de e_π pour le ligand triphénylphosphine qui conserverait le Dq observé par les auteurs. Ce calcul donne -1500 cm^{-1} comme estimation de e_π pour le ligand phosphine.

Les valeurs pour les différents paramètres e_σ et e_π obtenues avec cette approximation et présentées au tableau 4.13, sont satisfaisantes. Les $e_\sigma(X)$ sont plus petits que prévu et les valeurs optimisées pour $e_\sigma(PPh_3)$ sont plus grandes. Le caractère fort donneur σ et accepteur π du ligand triphénylphosphine est conservé lors de cette optimisation. Cette

divergence des paramètres e_σ et e_π peut être expliquée par la quantité de paramètres et le peu d'informations spectroscopiques précises. De plus, l'énergie des états $^3A_2(e^2t_2^6)$ et $^1T_2(e^4t_2^4)$ doivent être grandement affecté par le couplage spin-orbite qui n'est pas pris en compte ici. La substitution d'un ligand halogéno par la phosphine affecte les paramètres de Racah et indique une grande délocalisation des orbitales du métal sur ce ligand.

Tableau 4.13 Paramètres AOM optimisés pour les ions $[NiX_3(PPh_3)]^{1-}$.

Complexe	$[NiCl_3(PPh_3)]^{1-}$		$[NiBr_3(PPh_3)]^{1-}$	
∠P-Ni-X	109,47°	103,65°	109,47°	104,7°
B (cm^{-1})	717	692	659	638
C (cm^{-1})	2576	2476	2193	2049
$e_\sigma(X^-)$ (cm^{-1})	3383	3122	3133	3187
$e_\pi(X^-)$ (cm^{-1})	1197	1001	972	949
$e_\sigma(PPh_3)$ (cm^{-1})	5549	5479	5624	5442
$e_\pi(PPh_3)$ (cm^{-1})	-1377	-1174	-1395	-1267
Dq (cm^{-1})	424,8	413,6	433,2	429,9
Dq/B	0,592	0,597	0,658	0,674

Malgré les différences entre les valeurs de Dq et de B déterminées à l'aide de l'approximation tétraédrique et de celles trouvées ici, l'estimation de la valeur de Dq/B (Cl^- : 0,63, Br^- : 0,65) obtenue précédemment est comparable à celle trouvée ici. Comme observé à la figure 4.18, la déformation trigonale observée a un grand effet sur l'énergie des transitions $^3T_1 \rightarrow {}^3A_2(e^2t_2^6)$ et $^3T_1 \rightarrow {}^3T_1(e^3t_2^5)$ qui servent dans cette approximation.

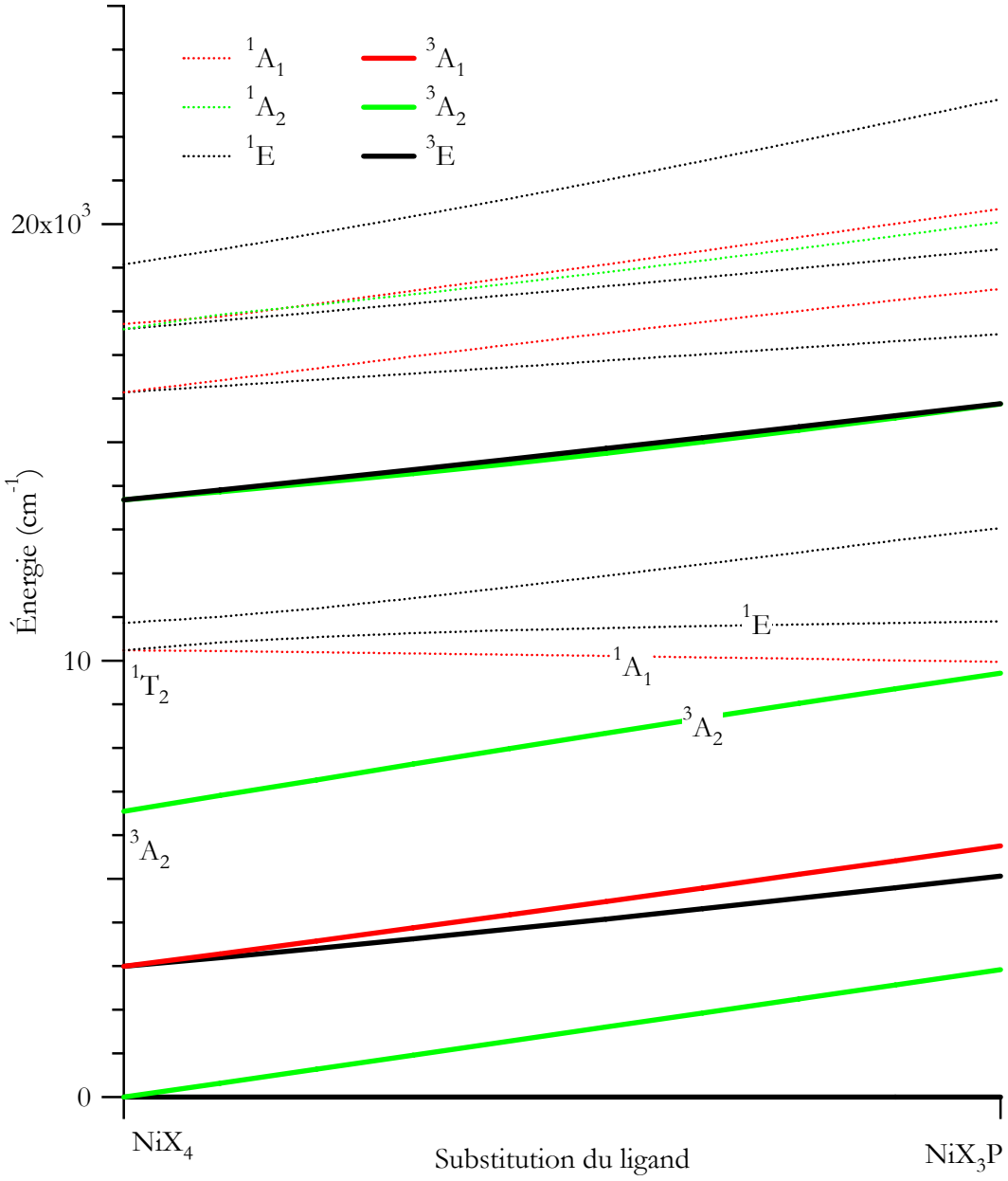


Figure 4.18 Variation de l'énergie des états lors de la substitution d'un ligand halogénure par la triphénylphosphine dans un tétraèdre parfait. Les paramètres B (750 cm^{-1}) et C (2800 cm^{-1}) restent constants. Pour le complexe $[NiX_4]^{2-}$, les valeurs de e_σ et e_π de chacun des ligands sont 4000 cm^{-1} et 1000 cm^{-1} respectivement. Afin de représenter la substitution par une phosphine, les paramètres e_σ et e_π d'un seul des ligands tendent vers 5000 cm^{-1} et -1000 cm^{-1} respectivement.

L'effet de la déformation trigonale observée ici est beaucoup plus important que ce qui a été vu pour l'étirement tétragonal des complexes $(NEt_4)_2[NiX_4]$ ($X=Cl^-$, Br^-). La symétrie actuelle (C_{3v}) a pour effet de scinder les états $^3T_1(e^4t_2^4$ et $e^3t_2^5)$ en leurs composantes ^3E et $^3A_2$. Ces dernières peuvent alors coupler avec l'état $^3A_2(e^2t_2^6)$ et ainsi altérer sa configuration électronique. Cette perte du caractère « deux électrons » de la transition $^3T_1(e^4t_2^4)\rightarrow{}^3A_2(e^2t_2^6)$ est flagrante et, comme le montre le tableau 4.14, devrait être considérée comme une transition « un électron » totalement permise. De plus, la déformation trigonale a pour effet d'amener l'état $^3A_2(e^2t_2^6)$ à proximité des états $^1A_1(e^4t_2^4)$ et $^1E(e^4t_2^4)$ ce qui aura beaucoup d'importance lorsque le couplage spin-orbite sera considéré.

Tableau 4.14 Configurations électroniques de l'état fondamental et des états provenant d'excitation de deux électrons dans les composés $[NiX_3(PPh_3)]^{1-}$.

Complexe	$[NiCl_3(PPh_3)]^{1-}$		$[NiBr_3(PPh_3)]^{1-}$	
∠P-Ni-X	109,47°	103,65°	109,47°	104,7°
$^3T_1$ $(e^4t_2^4)$	$e^{3,96}t_2^{4,04}$ $e^{3,01}t_2^{4,99}$	$e^{3,98}t_2^{4,02}$ $e^{3,05}t_2^{4,95}$	$e^{3,97}t_2^{4,03}$ $e^{3,02}t_2^{4,98}$	$e^{3,98}t_2^{4,02}$ $e^{3,07}t_2^{4,93}$
$^3A_2$ $(e^2t_2^6)$	$e^{2,94}t_2^{5,06}$	$e^{3,10}t_2^{4,90}$	$e^{3,04}t_2^{4,96}$	$e^{3,14}t_2^{4,86}$
^1E $(e^2t_2^6)$	$e^{2,20}t_2^{5,80}$	$e^{2,13}t_2^{5,87}$	$e^{2,17}t_2^{5,83}$	$e^{2,12}t_2^{5,88}$
$^3T_1 = {}^3E + {}^3A_2$		$^3A_2 = {}^3A_2$		$^1E = {}^1E$

La déformation de l'angle P-Ni-X semble avoir un grand effet sur la configuration électronique de l'état $^3A_2(e^2t_2^6)$ mais affecte relativement peu celle des états $^1E(e^2t_2^6)$ et de la composante ^3E (plus basse en énergie) de l'état fondamental, qui restent proches de ce qui a été trouvé pour l'approximation tétraédrique.

Couplage Spin-Orbite

Comme vu dans l'introduction, cette interaction implique le couplage entre le moment orbitalaire et le moment de spin électronique. Dans notre cas précis, cela permet l'interaction entre deux états ayant différents moments orbitalaires et spins si ces états possèdent des composantes de même symétrie (tableau 4.15).

Tableau 4.15 Étiquettes de symétrie des états résultants du couplage spin-orbite

Tétraédrique (T_d)		Tétragonale (D_{2d})		Trigonale (C_{3v})	
$^3\Gamma$	$\Gamma \otimes T_1$	$^3\Gamma$	$\Gamma \otimes (A_2 + E)$	$^3\Gamma$	$\Gamma \otimes (A_2 + E)$
$^3A_1$	T_1	$^3A_1$	A_2+E	$^3A_1$	A_2+E
$^3A_2$	T_2	$^3A_2$	A_1+E	$^3A_2$	A_1+E
^3E	T_1+T_2	$^3B_1$	B_2+E	^3E	A_1+A_2+2E
$^3T_1$	$A_1+E+T_1+T_2$	$^3B_2$	B_1+E	-	-
$^3T_2$	$A_2+E+T_1+T_2$	^3E	$A_1+A_2+B_1+B_2+E$	-	-

Comme vu précédemment, l'effet de la déformation tétragonale sur l'énergie des états des complexes $[NiX_4]^{2-}$ est relativement faible. Il est donc possible d'étudier les effets du couplage spin-orbite sur un complexe théorique tétraédrique et d'utiliser les paramètres obtenus comme première approximation d'une étude complète (déformation + couplage spin-orbite). La constante de couplage spin-orbite utilisée ici (550 cm^{-1}) représente une valeur couramment utilisée pour ce type de complexe.[66,73]

Tableau 4.16 Paramètres AOM pour les ions $[NiX_4]^{2-}$ provenant des spectres de cristaux de $(NEt_4)_2[NiX_4]$ à basse température (5 K). Le terme ∠X-Ni-X représente les deux angles dont les médiatrices des segments X-X sont parallèles à l'axe S_4. Ces angles sont représentés à la figure 4.2

Complexe	$[NiCl_4]^{2-}$			$[NiBr_4]^{2-}$		
∠X-Ni-X	109,47° (T_d)		106,83° (D_{2d})	109,47° (T_d)		108,64° (D_{2d})
ζ (cm^{-1})	0	550	550	0	550	550
B (cm^{-1})	787	743	743	728	696	697
C (cm^{-1})	3545	3552	3447	3320	3309	3312
e_σ (cm^{-1})	4374	3773	4031	4194	3722	3709
e_π (cm^{-1})	1050	858	1070	991	888	884
Dq (cm^{-1})	396,5	350,5	347,2	383,1	338,4	337,2
Dq/B	0,504	0,472	0,467	0,526	0,486	0,484

Les paramètres e_σ, e_π des ligands halogéno et les paramètres de Racah montrés au tableau 4.16, diminuent beaucoup lorsque le couplage spin-orbite est pris en compte. Cette baisse des paramètres peut être expliquée par les effets du couplage spin-orbite sur l'énergie des transitions, qui n'ont plus à être compensées par le champ cristallin et la répulsion électronique. Les observations précédemment faites portant sur la différence entre le ligand

chloro et bromo restent valides lorsque la distorsion et le couplage spin-orbite sont pris en compte. Comme expliqué précédemment, l'effet principal du couplage spin-orbite sur les transitions à deux électrons est la perte de leur pureté en favorisant le mélange entre différents états de natures bien différentes. La figure 4.19 montre les différents états E et T_2 (approximation tétraédrique) qui pourraient potentiellement coupler avec les états $^1E(e^2t_2^6)$ et $^3A_2(e^2t_2^6)$.

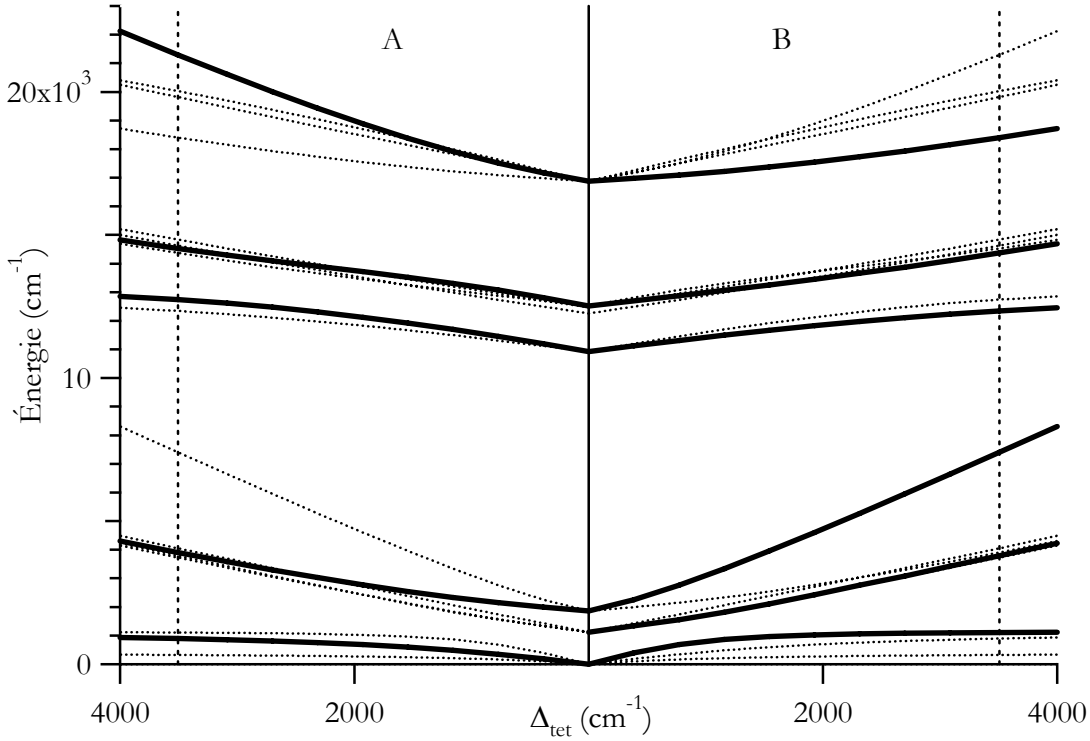


Figure 4.19 Diagramme des états électroniques pour un complexe tétraédrique de type $[NiCl_4]^{2-}$. Les états similaires aux états provenant d'une transition à deux électrons [^1E = E (A) et $^3A_2$ = T_2 (B)] sont mis en évidence. Les lignes pointillées verticales représentent la valeur de Δ_{tet} approximative pour le composé $[NiCl_4]^{2-}$.

Selon l'approximation tétraédrique, lorsque le couplage spin-orbite est considéré, l'état $^3A_2$ devient de symétrie T_2 ce qui lui permet d'interagir avec les différents états ayant un état résultant de symétrie T_2 ($^1T_2$, $^3A_2$ ^3E, $^3T_1$ et $^3T_2$). Malgré la grande quantité d'états T_2, seul quelques-uns affectent directement l'état T_2 ($^3A_2$). Il ne couple qu'avec la composante T_2 des états $^3T_2$ ($e^3t_2^5$) et $^1T_2$ ($e^3t_2^5$) (voir annexe 4)[74]. De plus, ces interactions sont relativement

faibles puisque la différence d'énergie entre ces états est beaucoup plus grande que la constante de couplage entre ceux-ci. Malgré tout, la configuration électronique de cet état (tableau 4.17) est légèrement altérée mais reste très proche d'une configuration $e^2t_2^6$ pure.

Tableau 4.17 Configurations électroniques de l'état fondamental et des états provenant d'excitation de deux électrons dans les composés $[NiX_4]^{2-}$. Le terme ∠X-Ni-X représente les deux angles dont les médiatrices des segments X-X sont parallèles à l'axe S_4. Ces angles sont représentés à la figure 4.2

Complexe	$[NiCl_4]^{2-}$			$[NiBr_4]^{2-}$		
∠X-Ni-X	109,47° (T_d)		106,83° (D_{2d})	109,47° (T_d)		108,64° (D_{2d})
ζ (cm^{-1})	0	550[a]	550[b]	0	550[a]	550[b]
$^3T_1$ ($e^4t_2^4$)	$e^{3,88}t_2^{4,12}$	$e^{3,88}t_2^{4,12}$	$e^{3,87}t_2^{4,13}$	$e^{3,88}t_2^{4,12}$	$e^{3,87}t_2^{4,13}$	$e^{3,87}t_2^{4,13}$
$^3A_2$ ($e^2t_2^6$)	$e^{2,00}t_2^{6,00}$	$e^{2,05}t_2^{5,95}$	$e^{2,05}t_2^{5,95}$ $e^{2,06}t_2^{5,94}$	$e^{2,00}t_2^{6,00}$	$e^{2,06}t_2^{5,94}$	$e^{2,05}t_2^{5,95}$ $e^{2,06}t_2^{5,94}$
^1E ($e^2t_2^6$)	$e^{2,20}t_2^{5,80}$	$e^{2,18}t_2^{5,82}$	$e^{2,17}t_2^{5,83}$ $e^{2,22}t_2^{5,78}$	$e^{2,19}t_2^{5,81}$	$e^{2,21}t_2^{5,79}$	$e^{2,21}t_2^{5,79}$ $e^{2,22}t_2^{5,78}$

a : $^3T_1 = A_1$ + autres non indiqués $^3A_2 = T_2$ $^1E = E$

b : $^3T_1 = A_1$ + autres non indiqués $^3A_2 = B_2 + E$ $^1E = B_1 + A_1$

Malgré la grande quantité d'états ayant une composante E (^1E, $^3T_1$, $^3T_2$), le couplage spin-orbite a peu d'effets directs sur l'état $^1E(e^2t_2^6)$ puisque les autres états E sont relativement loin énergétiquement. Avant de considérer le couplage spin-orbite, l'état $^1E(e^2t_2^6)$ couplait déjà fortement avec l'état $^1E(e^4t_2^4)$ puisqu'ils sont de même spin et de même symétrie et, par sa nature, cette interaction est beaucoup plus forte que le couplage spin-orbite. La nature de l'état $^1E(e^2t_2^6)$ est donc fortement influencée par la l'intensité de l'interaction avec l'autre état ^1E ainsi que la nature de ce dernier. Un effet indirect du couplage pourrait être observé, puisque l'état $^3T_1(e^3t_2^5)$ est relativement proche en énergie de l'état $^1E(e^4t_2^4)$. Si la nature de ce dernier est grandement affectée, cet effet pourrait être transmis via le couplage orbitalaire à l'état $^1E(e^2t_2^6)$. Selon l'approximation tétraédrique, la configuration électronique de ce dernier change peu lors de l'application du couplage spin-orbite ($\sim e^{2,2}t_2^{5,8}$). La légère baisse peut être expliquée par les effets directs et indirects précédemment décrits.

L'effet du couplage spin-orbite sur l'état fondamental $^3T_1(e^4t_2^4)$ est subtil. Ce dernier se scinde en quatre composantes (A_1, E, T_1 et T_2) qui peuvent alors coupler avec les états de

même symétrie proches en énergie. L'état $^3T_2(e^3t_2^5)$, second en énergie, se scinde en quatre composantes (A_2, E, T_1 et T_2) et l'état $^3A_2(e^2t_2^6)$ devient T_2. La nature de trois des composantes (E, T_1 et T_2) de l'état fondamental est grandement affectée par le couplage spin-orbite, alors que la composante A_1 n'est presque pas influencée par ce couplage. C'est cette dernière composante qui est la plus basse en énergie et qui incarne l'état de départ des transitions électroniques à basse température.

Selon le modèle complet, la transition $^3T_1(e^4t_2^4)\rightarrow{}^3A_2(e^2t_2^6)$ est une superposition de deux bandes très proches en énergie [Cl^- : Δ_{E-B_2} = 7 cm^{-1} Br^- : Δ_{E-B_2} = 6 cm^{-1}] dont la structure à l'équilibre doit être très similaire puisque les configurations électroniques de ces états sont très proches. Comparativement, la transition $^3T_1(e^4t_2^4)\rightarrow{}^1E(e^2t_2^6)$ est aussi formée de deux bandes, mais avec des écarts plus importants [Cl^- : $\Delta_{A_1-B_1}$ = 114 cm^{-1} Br^- : $\Delta_{A_1-B_1}$ = 93 cm^{-1}] ainsi que des géométries à l'équilibre assez différentes.

Une des complications dans le système $[NiX_3(PPh_3)]^-$ est l'interprétation du creux d'interférence observé autour de 9500 cm^{-1}, dénotant l'interaction d'une transition permise et d'une transition interdite proches en énergie.[75] La transition permise est facilement attribuable à $^3T_1\rightarrow{}^3A_2$ puisque c'est la seule transition permise dans cette région. L'attribution de la transition interdite impliquée est plus compliquée puisqu'il y a plusieurs transitions interdites présentes à cette énergie, $^3T_1\rightarrow{}^1T_2$ et $^3T_1\rightarrow{}^1E$. De plus, l'état $^1T_2(e^4t_2^4)$ est scindé en deux par la symétrie ($^1A_1$ et ^1E) ce qui complique encore plus l'attribution de la transition interdite. Lorsque nous considérons le couplage spin-orbite, l'état $^3A_2$ se transforme en états A_1 et E. La substitution d'un ligand halogéno par la triphénylphosphine, représentée à la figure 2.16, élève l'énergie de l'état $^1E(e^4t_2^4)$ et $^3A_2(e^2t_2^6)$, alors qu'elle affecte relativement peu l'énergie des deux composantes de l'état $^1T_2(e^4t_2^4)$. L'effet global est donc le rapprochement de l'état $^3A_2(e^2t_2^6)$ et de l'état $^1T_2(e^4t_2^4)$, et donc, le creux d'interférence doit être l'interaction entre les composantes A_1 ou E de ces états.

L'effet du couplage spin-orbite sur les paramètres de recouvrement angulaire et les paramètres de Racah observés lors de l'étude des complexes $[NiX_4]^{2-}$ ($X=Cl^-$, Br^-) est observé ici aussi (tableau 4.18). Les paramètres e_σ des ligands halogéno de l'étude complète

des complexes du type $[NiX_3(PPh_3)]^-$ (X=Cl^-, Br^-) sont plus petits que ceux observés pour les complexes du type $[NiX_4]^{2-}$.

Tableau 4.18 Paramètres AOM optimisés pour les ions $[NiX_3(PPh_3)]^{1-}$.

Complexe	$[NiCl_3(PPh_3)]^{1-}$			$[NiBr_3(PPh_3)]^{1-}$		
∠P-Ni-X	109,47°		103,65°	109,47°		104,7°
ζ (cm^{-1})	0	550	550	0	550	550
B (cm^{-1})	717	685	677	659	651	634
C (cm^{-1})	2576	2576	2413	2193	2181	2076
$e_\sigma(X^-)$ (cm^{-1})	3383	3403	3069	3133	3012	2960
$e_\pi(X^-)$ (cm^{-1})	1197	1202	1046	972	956	938
$e_\sigma(PPh_3)$ (cm^{-1})	5549	5339	5076	5624	5400	5200
$e_\pi(PPh_3)$ (cm^{-1})	-1377	-1224	-1229	-1395	-1149	-1083
Dq (cm^{-1})	424,8	412,3	391,3	433,2	404,8	392,4
Dq/B	0,592	0,602	0,578	0,658	0,622	0,619

Comme observé précédemment, la substitution d'un ligand halogéno par la triphénylphosphine a pour effet de rapprocher les $^3A_2(e^2t_2^6)$ et $^1T_2(e^4t_2^4)$, mais ce n'est qu'après avoir considéré le couplage spin-orbite qu'ils peuvent interagir. Comparativement au complexe de distorsion tétragonale ($[NiX_4]^{2-}$ X=Cl^-, Br^-), la configuration électronique ainsi que l'énergie des deux composantes de l'état $^3A_2(e^2t_2^6)$ sont vraiment différentes. La composante A_1 adopte une configuration électronique, montrée au tableau 4.19, quasiment $e^4t_2^4$ ce qui amène un changement radical du caractère de la transition $^3T_1(e^4t_2^4)\rightarrow{}^3A_2(e^2t_2^6)$. Par contre, le caractère de la seconde transition à deux électrons, $^3T_1(e^4t_2^4)\rightarrow{}^1E(e^2t_2^6)$ est peu affecté par la substitution d'un des ligands. La déformation trigonale n'amène pas de scission de l'état et sa configuration électronique reste très similaire à ce qui a été observé pour un complexe parfaitement tétraédrique ($e^{2,2}t_2^{5,8}$).

Tableau 4.19 Configurations électroniques de l'état fondamental et des états provenant d'excitation de deux électrons dans les composés $[NiX_3(PPh_3)]^{1-}$.

Complexe	$[NiCl_3(PPh_3)]^{1-}$			$[NiBr_3(PPh_3)]^{1-}$		
∠P-Ni-X	109,47°		103,65°	109,47°		104,7°
ζ (cm^{-1})	0[a]	550[b]	550[b]	0[a]	550[b]	550[b]
$^3T_1$ ($e^4t_2^4$)	$e^{3,96}t_2^{4,04}$	$e^{3,96}t_2^{4,04}$ $e^{3,97}t_2^{4,03}$	$e^{3,97}t_2^{4,03}$ $e^{3,98}t_2^{4,02}$	$e^{3,97}t_2^{4,03}$	$e^{3,96}t_2^{4,04}$ $e^{3,97}t_2^{4,03}$	$e^{3,98}t_2^{4,02}$ $e^{3,98}t_2^{4,02}$
$^3A_2$ ($e^2t_2^6$)	$e^{2,94}t_2^{5,06}$	$e^{3,74}t_2^{4,26}$ $e^{3,04}t_2^{4,96}$	$e^{3,75}t_2^{4,25}$ $e^{3,19}t_2^{4,81}$	$e^{3,02}t_2^{5,06}$	$e^{3,83}t_2^{4,17}$ $e^{3,63}t_2^{4,37}$	$e^{3,77}t_2^{4,23}$ $e^{3,51}t_2^{4,47}$
^1E ($e^2t_2^6$)	$e^{2,20}t_2^{5,80}$	$e^{2,21}t_2^{5,79}$	$e^{2,14}t_2^{5,86}$	$e^{2,17}t_2^{5,83}$	$e^{2,18}t_2^{5,82}$	$e^{2,12}t_2^{5,88}$

a : $^3T_1 = {}^3E$ + autres non indiqués $\quad {}^3A_2 = {}^3A_2 \quad {}^1E = {}^1E$

b : $^3T_1 = A_2 + A_1$ + autres non indiqués $\quad {}^3A_2 = A_1 + E \quad {}^1E = E$

4.4.2 Théorie dépendante du temps

Seule la spectroscopie sur les complexes du type $[NiX_4]^{2-}$ ($X=Cl^-$ ou Br^-) a montré des transitions exhibant des progressions vibroniques claires. L'étude portera uniquement sur ces complexes.

Modélisation de plusieurs modes normaux

L'équation analytique décrite précédemment (équation 2.16) permet de modéliser une seule bande à la fois mais en considérant les décalages géométriques selon différents modes de vibration.

Pour bien modéliser les états, il est nécessaire de connaître les modes normaux qui mènent à des progressions vibroniques et les modes produisant des origines vibroniques. Comme vu précédemment, seuls les modes conservant l'équation 1.12 non-nulle seront considérés pour les progressions vibroniques. La théorie dépendante du temps permet de modéliser ce phénomène. Pour modéliser les origines vibroniques, un second spectre sera calculé ayant comme origine E_{00} additionné d'un quanta vibrationnel. La théorie des groupes nous permet de déterminer la symétrie de ces modes et le phénomène qui s'y rattache. Cette étude est montrée au tableau 4.20. Le spectre Raman à basse température de ces complexes offre une approximation de la fréquence du mode vibrationnel de l'état excité.[66,67]

Tableau 4.20 Symétrie des modes vibrationnels permettant les phénomènes de progressions et d'origines vibroniques. Les deux rangées (B_2 et E) correspondent à la symétrie de la lumière interagissant avec un composé de symétrie D_{2d}.

		A_1 ($^3T_1$)→ B_2 + E (états $^3A_2$ et $^1T_2$)		A_1 ($^3T_1$)→ A_1 + B_1 (état ^1E)	
		B_2	E	A_1	B_1
B_2	Orig.	**Permis**	e	b_2	a_2
	Prog.	a_1	$a_1 + a_2 + b_1 + b_2$	a_1	a_1
E	Orig.	e	**Permis**	e	e
	Prog.	a_1	$a_1 + a_2 + b_1 + b_2$	a_1	a_1

La modélisation de la transition $^3T_1(e^4t_2^4) \rightarrow {}^1E(e^2t_2^6)$ du complexe $(NEt_4)_2[NiCl_4]$ montrée à la figure 4.20 est en bon accord avec le spectre expérimental. Les origines pures des transitions vers les deux composantes spin-orbite (B_1 et A_1) sont faibles mais visibles et offrent un point de départ pour la compréhension des différents décalages vibrationnels ainsi que l'assignation des bandes selon les origines vibroniques observées.

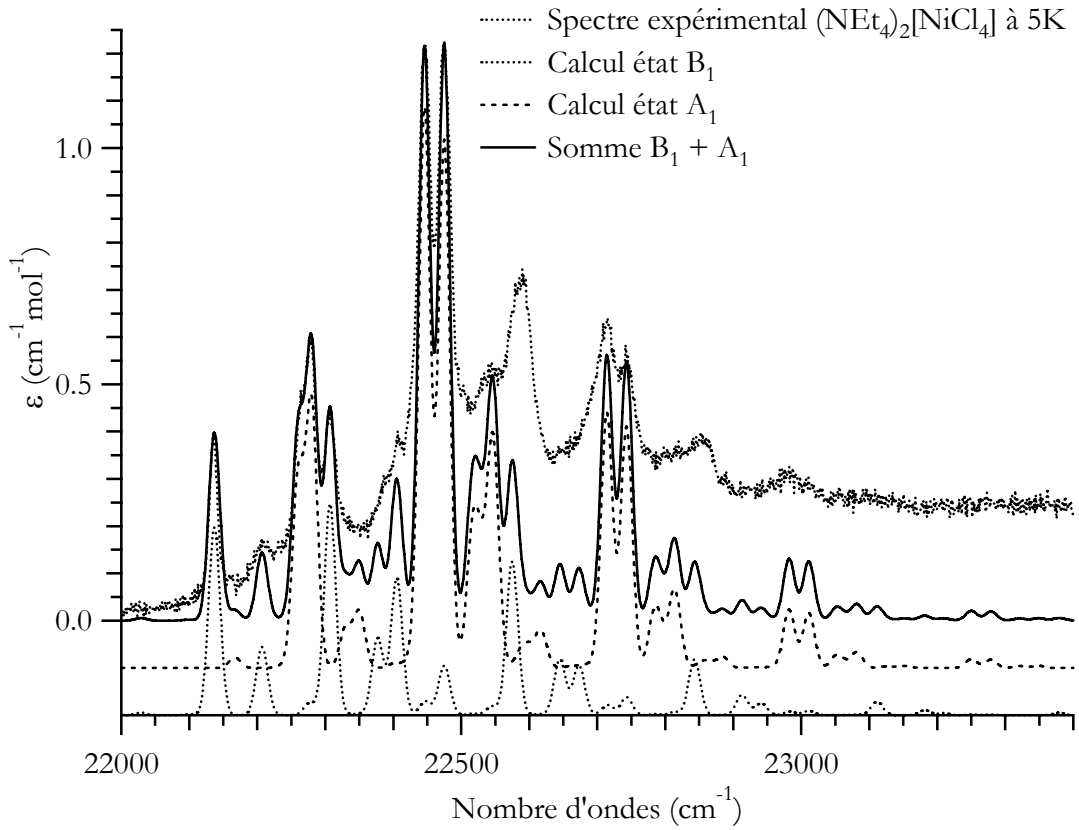


Figure 4.20 Modélisation à l'aide de la théorie dépendante du temps des différentes composantes de la transition $A_1(^3T_1) \rightarrow A_1$ et $B_1(^1E)$ observée dans le spectre du composé $(NEt_4)_2[NiCl_4]$

Les origines, les décalages géométriques, ainsi que les intensités relatives des origines vibroniques des différentes transitions sont montrées au tableau 4.21. La composante A_1 est à plus haute énergie et la différence d'énergie entre les deux états est de 138 cm^{-1} ce qui est proche de ce qui a été trouvé à l'aide du modèle du recouvrement angulaire ($\Delta_{A_1-B_1}$ = 114 cm^{-1}). De plus, la distorsion géométrique de l'état A_1 est plus petite que celle de l'état B_1. Cette observation a été prédite par les configurations électroniques déterminées précédemment. Cet effet provient du couplage de l'état A_1 avec des états de même symétrie

proches en énergie. Les fréquences vibrationnelles utilisées pour ce calcul correspondent assez bien aux fréquences de l'état fondamental déterminées par spectroscopie Raman. L'intensité de ces bandes provient principalement des différentes origines vibroniques présentes.

Tableau 4.21 Fréquence de vibration et distorsion suivant le mode normal pour la bande ^1E du $(NEt_4)_2[NiCl_4]$. Les paramètres OV représentent l'intensité relative de l'origine vibronique comparativement à l'origine électronique. Les fréquences expérimentales sont tirées des études Raman.

	E_{00}	A_1 22 167 cm^{-1}			B_1 22 029 cm^{-1}		
Symétrie	Exp.	ν_{sim} (cm^{-1})	ΔQ	OV	ν_{sim} (cm^{-1})	ΔQ	OV
a_1	70	70	0,65	-	70	0,85	-
b_2	107	93	-	18x	-	-	-
E	115	113	-	25x	108	-	18x
a_1	268	268	0,95	-	268	1,20	-
E	285	279	-	53x	278	-	20x
b_2	297	308	-	50x	-	-	-

La modélisation de la transition $^3T_1(e^4t_2^4)\rightarrow{}^3A_2(e^2t_2^6)$ du complexe $(NEt_4)_2[NiCl_4]$, montré à la figure 4.21, est plus complexe. Le modèle du recouvrement angulaire stipule que la différence d'énergie entre les deux composantes spin-orbite de l'état $^3A_2(e^2t_2^6)$ doit être faible (~7 cm^{-1}) et l'état B_2 doit être à plus basse énergie. De plus, la symétrie de la transition vers la composante E permet l'apparition de plusieurs progressions vibroniques selon différents modes normaux. En plus d'avoir une grande quantité de progressions vibroniques, cette bande montre un phénomène de bande chaude.

Une première constatation est que la déformation géométrique selon le mode vibrationnel a_1 à ~270 cm^{-1} semble beaucoup plus importante que pour l'état ^1E puisque la progression vibronique correspondante y est très importante. Mais, comme le montre la figure 4.21, cette progression n'épouse pas parfaitement une progression vibronique théorique. Soit que le ratio I_{01}/I_{00} est bien représenté, mais que les autres ratios I_{0x}/I_{00} sont trop faibles ou que les ratios I_{0x}/I_{00} sont acceptables, mais que le ratio I_{01}/I_{00} est surestimé. Une comparaison attentionnée des bandes 00 et 01 montre que la seconde n'est pas uniquement le résultat

d'un décalage selon un seul mode normal. L'accoudement à basse énergie ainsi que la largeur relative des bandes sont des indices que la géométrie est décalée selon au minimum deux modes normaux de fréquences similaires à l'état excité (entre 245 et 295 cm^{-1}). Cette plage de fréquence correspond aux différentes élongations Ni-Cl symétriques et antisymétriques. Les symétries de ces trois modes vibrationnels sont a_1, e et b_2. Comme le montre le tableau 4.20, les transitions électroniques sont permises selon tous ces modes, pour la transition $A_1 \rightarrow E$ ou pour la transition $A_1 \rightarrow B_2$. Le pic 01 correspond donc à 5 pics d'énergies légèrement différentes provenant de progressions vibroniques ou d'origines vibroniques ($A_1 \rightarrow E + a_1$, e ou b_2 ainsi que $A_1 \rightarrow B_2 + a_1$ ou e).

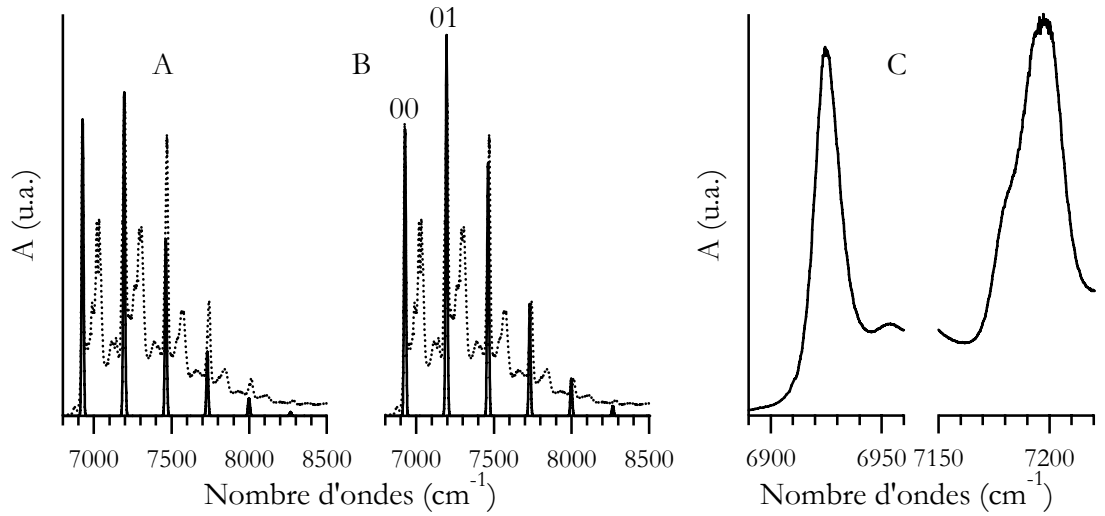


Figure 4.21 Tentatives de modélisations de la transition $^3T_1(e^4t_2^4) \rightarrow {}^3A_2(e^2t_2^6)$ [ΔQ = 1,4 (A); ΔQ = 1,6 (B)] et comparaison des progressions 00 et 01 (C).

La meilleure modélisation, présentée à la figure 4.22, montre la grande complexité de la transition $A_1 \rightarrow E$. La plupart des pics qui correspoendent à une progression (ou origine) vibronique de moins de 260 cm^{-1} lui sont imputables. La somme des deux transitions semble modéliser assez bien le spectre théorique. Non seulement le patron d'intensité particulier des progressions à ~270 cm^{-1} est bien modélisée, mais les autres progressions le sont aussi.

La petite bande située à 50 cm^{-1} sous l'apparente origine (~6925 cm^{-1}) est attribuée à une bande chaude provenant du mode vibrationnel b_1. Ce quanta vibrationnel de l'état

fondamental ne change pas l'intensité de la transition vers l'état E, mais rend interdite la transition vers l'état B_2. La bande chaude vers ce dernier peut alors prendre de l'intensité via des origines vibroniques selon des modes normaux b_1 et e. L'intensité de cette bande chaude ne représente qu'environ 3% de l'intensité totale observée.

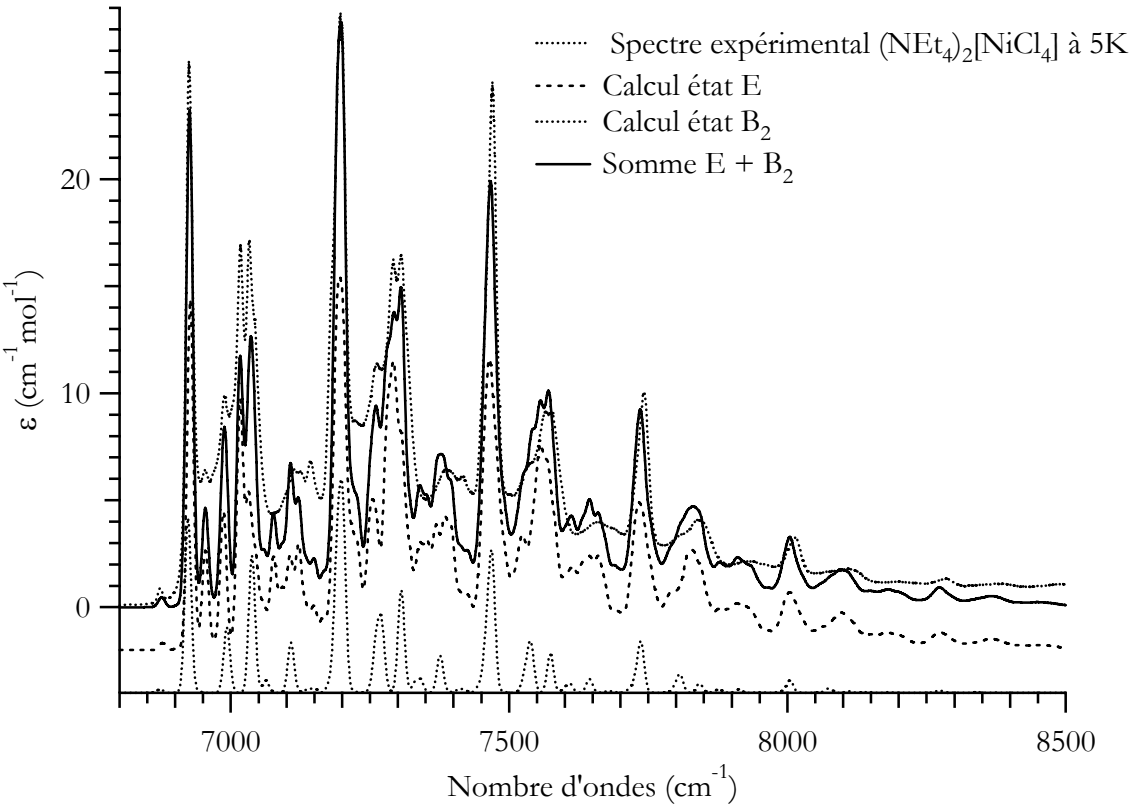


Figure 4.22 Modélisation à l'aide de la théorie dépendante du temps des différentes composantes de la transition $A_1(^3T_1)\rightarrow E$ et $B_2(^3A_2)$ observée dans le spectre du composé $(NEt_4)_2[NiCl_4]$

Un indice indirect de la présence de deux transitions de symétrie différente mais très proche en énergie est l'évolution de l'intensité des progressions des modes d'étirement (~270 cm^{-1}) purs comparativement à ceux contenant un quanta de déformation (eg. ~100 cm^{-1} + n*270 cm^{-1}). La progression de ces derniers chute plus rapidement que la progression des premiers. Puisque, comme expliqué précédemment, les progressions de déformations sont principalement dues à la transition vers l'état E, ces progressions sont un indice de ce que la progression provenant des étirements doit être pour cette transition. L'excès d'intensité des progressions provenant d'étirements proviendrait de la transition vers l'état B_2.

Comme le montre le tableau 4.22, les fréquences des différents modes vibrationnels sont plus petites qu'à l'état fondamental. Ceci est en accord avec l'idée que la transition affaiblit grandement les liaisons suite à l'occupation d'orbitales anti-liantes. Il est à noter que, les origines vibroniques sont ici beaucoup moins importantes pour l'intensité globale de la bande que dans l'étude de la transition vers l'état $^1E(e^2t_2^6)$.

Tableau 4.22 Fréquence de vibration et distorsion suivant le mode normal pour la bande $^3A_2$du $(NEt_4)_2[NiCl_4]$. Les paramètres OV représentent l'intensité relative de l'origine vibronique comparativement à l'origine électronique. Les fréquences expérimentales sont tirées des études Raman.

	E_{00}	E 6927 cm^{-1}			B_2 6923 cm^{-1}		
Symétrie	Exp.	ν_{sim}	ΔQ	OV	ν_{sim}	ΔQ	OV
b_1	-	27	0,75	-	-	-	-
a_1	70	60	0,85	-	70	0,85	-
b_2	107	105	-	40%	-	-	-
e	115	90	1,1	-	115	-	40%
a_1	268	265	1,1	-	268	1,2	-
e	285	275	1,2	-	278	-	50%
b_2	297	260	-	25%	-	-	-

Les progressions vibroniques observées pour la bande d'absorption $^3T_1(e^4t_2^4)\rightarrow{}^1T_2(e^3t_2^5)$ du composé $(NEt_4)_2[NiCl_4]$ peuvent être modélisées. Comme pour l'état $^3A_2$, la levée de dégénérescence scinde cet état en deux composantes spin-orbite de symétrie E et B_2. Le manque de résolution force l'utilisation de quelques approximations. Les fréquences des modes vibrationnels ainsi que la déformation de ceux-ci ont été considérées comme égales. La modélisation, illustrée à la figure 4.23, met l'état B_2 à plus haute énergie que l'état E de 140 cm^{-1}. Ceci est très proche de ce qui a été calculé à l'aide du modèle de recouvrement angulaire (~130 cm^{-1}). Contrairement à l'état $^3A_2$, la première composante des progressions vibroniques selon les étirements métal-ligands (~280 cm^{-1}) est de plus faible intensité que l'origine électronique indiquant un relativement faible décalage selon ces modes. De plus, comme le montre le tableau 4.23, leurs fréquences sont plus proches de ce qui a été observé par spectroscopie Raman pour l'état fondamental.

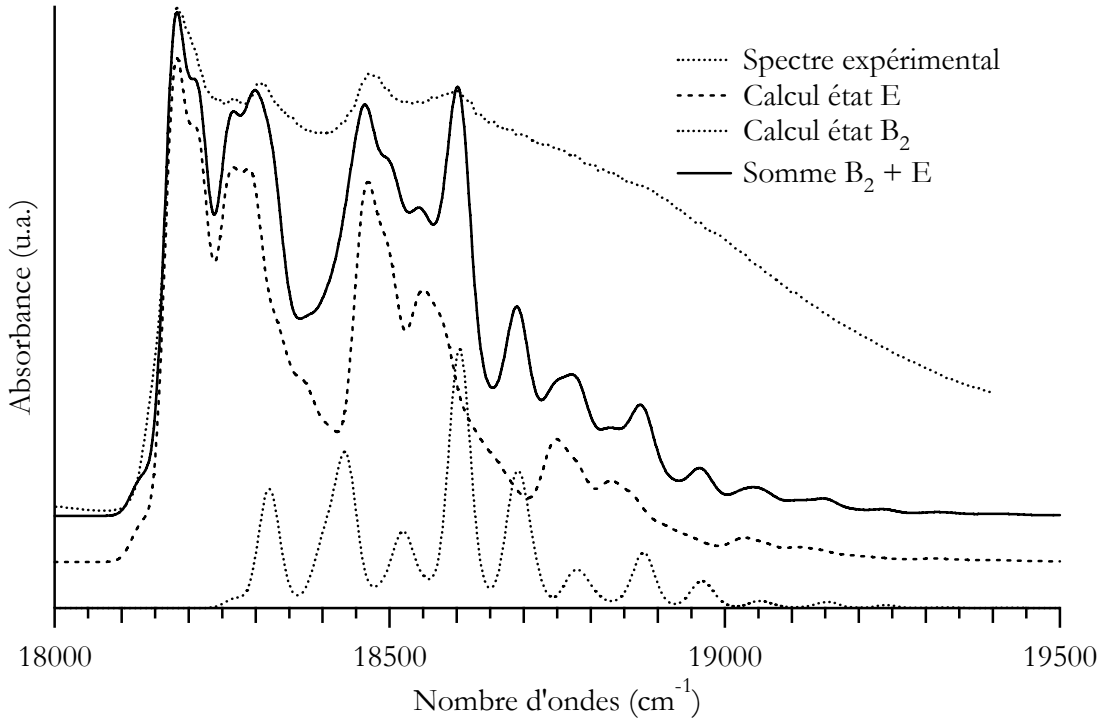


Figure 4.23 Modélisation à l'aide de la théorie dépendante du temps des différentes composantes de la transition $A_1(^3T_1) \rightarrow E$ et $B_2(^1T_2)$ observée dans le spectre du composé $(NEt_4)_2[NiCl_4]$

Tableau 4.23 Fréquence de vibration et distorsion suivant le mode normal pour la bande $^1T_2$du $(NEt_4)_2[NiCl_4]$. Les paramètres OV représentent l'intensité relative de l'origine vibronique comparativement à l'origine électronique. Les fréquences expérimentales sont tirées des études Raman.

	E_{00}	E 18 180 cm^{-1}			B_2 18 320 cm^{-1}		
Symétrie	Exp.	ν_{sim}	ΔQ	OV	ν_{sim}	ΔQ	OV
b_1	-	35	1,25	-	-	-	-
a_1	70	85	1	-	85	1	-
b_2	107	110	-	40%	-	-	-
e	115	115	0,4	-	115	-	100%
a_1	268	275	0,65	-	275	0,65	-
e	285	285	0,65	-	290	-	150%
b_2	297	290	-	50%	-	-	-

La spectroscopie du complexe $(NEt_4)_2[NiBr_4]$ à l'état solide et à basse température montre une bande relativement bien résolue pour la transition $^3T_1(e^4t_2^4) \rightarrow {}^1E(e^2t_2^6)$, mais la transition vers l'état $^3A_2(e^2t_2^6)$ n'a jamais montré de résolution malgré les multiples tentatives. Dans ce complexe, les vibrations sont à plus faibles fréquences, ce qui a pour effet d'amalgamer les différentes progressions vibroniques.

Selon le modèle du recouvrement angulaire, la différence d'énergie entre les états A_1 et B_1 provenant de l'état $^1E(e^2t_2^6)$ doit être relativement faible (~90 cm^{-1}) et c'est l'état B_1 qui doit être à plus basse énergie. Comme le montre la modélisation, figure 4.24, l'ordre énergétique n'est pas respecté et l'écart entre les deux états est beaucoup plus grand que ce qui a été prévu (~440 cm^{-1}). Une preuve indirecte de ce changement d'ordre énergétique est que le motif vibrationnel des sommets à 20 570 cm^{-1}, 20 635 cm^{-1} et 20 665 cm^{-1} n'est reproductible qu'en utilisant deux origines vibroniques correspondant à des déformations, ce qui est caractéristique de l'état A_1. Le recouvrement entre les différents modes à basse fréquence rend particulièrement ardu l'analyse des progressions présentes.

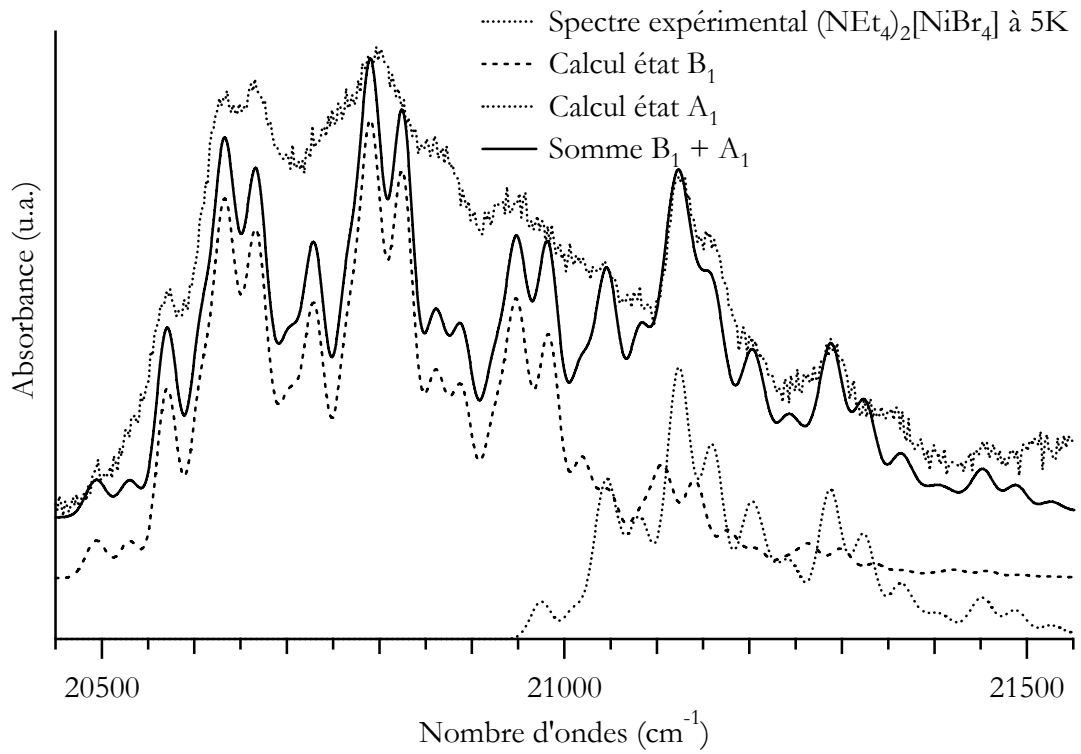


Figure 4.24 Modélisation à l'aide de la théorie dépendante du temps des différentes composantes de la transition $A_1(^3T_1) \rightarrow A_1$ et $B_1(^1E)$ observée dans le spectre du composé $(NEt_4)_2[NiBr_4]$

La première constatation est que la transition vers l'état A_1 est généralement plus intense que celle vers l'état B_1. Ce phénomène a été observé pour le complexe $(NEt_4)_2[NiCl_4]$. Une seconde constatation est que la fréquence vibrationnelle ainsi que les décalages des modes normaux d'étirements, montrés au tableau 4.24, ne sont pas identiques pour les deux états. Ces différences indiquent que les structures d'équilibres de chacun des deux états sont bien différentes l'une de l'autre. Tous ces effets, y compris l'ordre énergétique, ne peuvent être expliqués par une simple diminution de la force des ligands.

Tableau 4.24 Fréquence de vibration et distorsion suivant le mode normal pour la bande ^1E du $(NEt_4)_2[NiBr_4]$. Les paramètres OV représentent l'intensité relative de l'origine vibronique comparativement à l'origine électronique. Les fréquences expérimentales sont tirées des études Raman.

	E_{00}	A_1 20 570 cm^{-1}			B_1 21 130 cm^{-1}		
Symétrie	Exp.	ν_{sim}	ΔQ	OV	ν_{sim}	ΔQ	OV
a_1	-	34	1,0		34	1,4	
b_2	-	65		175%	-	-	
e	-	95		100%	95		12x
a_1	169	155	1,3		168	0,8	
e	223	195		125%	220		4x
b_2	232	242		25%	-	-	

Une des différences entre le $(NEt_4)_2[NiCl_4]$ et le $(NEt_4)_2[NiBr_4]$ est la présence d'une bande d'absorption de transfert de charge métal-ligand à basse énergie, montrée à la figure 4.25. C'est le couplage avec cette transition intense qui affecte l'état A_1 et qui lui donne de l'intensité.

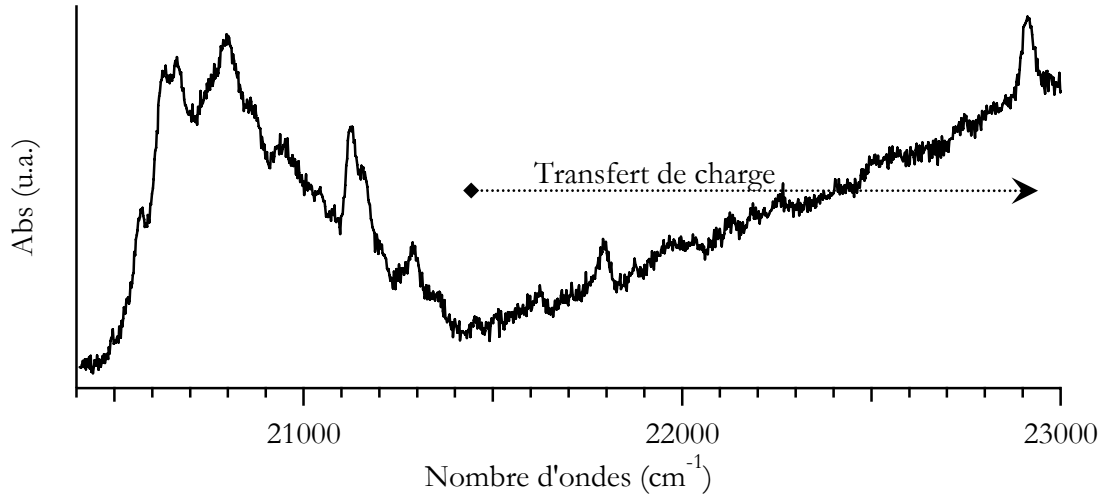


Figure 4.25 Transitions électroniques d-d et transfert de charge présents dans le complexe $(NEt_4)_2[NiBr_4]$.

Pour l'élongation totalement symétrique, il est possible de convertir le décalage géométrique déterminé en valeurs correspondant à l'élongation de la liaison chimique. Les équations suivantes nous permettent donc d'évaluer l'importance relative de la déformation.

$$\Delta q = \sqrt{2S} \tag{4.6}$$

$$\Delta Q = 0{,}17222 \times \Delta q / \sqrt{\bar{\nu} \times \mu_n} \tag{4.7}$$

Où Δq est le décalage sans unité et S est le facteur de Huang-Rhys décrivant le décalage. Le terme ΔQ représente le décalage géométrique en Ångstrøm, $\bar{\nu}$ est la fréquence en nombre d'onde du mode vibrationel et μ_n est la masse réduite du mode normal en g/mol. L'annexe 6 montre comment évaluer l'élongation des liaisons à partir de ces valeurs.

Les décalages, montrés au tableau 4.25, sont petits comparativement aux distances Ni-X (Ni-Cl = 2,245(3) Å et Ni-Br = 2,3600(10) Å) et les variations relatives sont d'environ 0,4% à 0,6%. Pour le composé $(NEt_4)_2[NiCl_4]$, le décalage de l'état excité $^1T_2$ ($e^3t_2^5$) provenant de la promotion d'un électron est significativement plus faible que le décalage des états provenant de la transition de deux électrons. Contrairement à ce qui était attendu,[54,55] le décalage n'est pas proportionnel au nombre d'électrons excités.

Tableau 4.25 Décalages géométriques calculés pour différentes transitions d'absorption observées pour les composés $(NEt_4)_2[NiX_4]$ à basse température. Le nombre d'électrons excités est aussi indiqué.

		n. é	S	Δq	ΔQ (Å)	Δr_{Ni-X} (Å)
$[NiCl_4]^{2-}$	→E ($^1T_2$)	1	0,65	1,14	0,068	0,010
	→B_2 ($^1T_2$)	1	0,65	1,14	0,068	0,010
	→E ($^3A_2$)	2	1,1	1,48	0,088	0,013
	→B_2 ($^3A_2$)	2	1,2	1,55	0,092	0,013
	→A_1 (^1E)	2	0,95	1,38	0,082	0,012
	→B_1 (^1E)	2	1,2	1,55	0,092	0,013
$[NiBr_4]^{2-}$	→A_1 (^1E)	2	1,3	1,61	0,081	0,012
	→B_1 (^1E)	2	0,8	1,27	0,063	0,009

Modélisation de plusieurs états couplés

La théorie dépendante du temps peut être appliquée à un modèle comportant plusieurs états et présentant du couplage entre ces différents états. Ceci permet d'observer l'effet du couplage sur la déformation et l'intensité des différentes transitions électroniques. Vu la complexité des équations utilisées, il est difficile de traiter de plus d'un décalage géométrique à la fois.

Afin d'obtenir un temps de calcul acceptable, il fut nécessaire d'appliquer l'approximation tétraédrique comme point de départ. La variation de dipôle des transitions permises sera fixée à 1, alors que celle des transitions interdites sera fixée à 0. Le décalage de tous les états de même configuration électronique sera identique. Les matrices montrées à l'annexe 4[74] donnent le couplage entre tous les états ainsi que l'énergie verticale de ceux-ci. Les états sont modélisés par un puits d'énergie potentiel harmonique. Les paramètres Dq, B, C et ζ utilisés pour créer les matrices proviennent des calculs de recouvrement angulaire effectués précédemment. Les décalages approximatifs proviennent de l'approximation linéaire[54,55] (voir annexe 5) des calculs de théorie dépendante du temps effectués précédemment ainsi que des configurations électroniques calculées par la théorie du recouvrement angulaire. La fonction d'onde de l'état fondamental est calculée à partir du modèle complet des états A_1 et en tenant compte de tous les couplages présents. C'est cette fonction d'onde qui sera propagée sur les potentiels de tous les états.

Comme montré précédemment, la variation de la géométrie est très petite et l'équation suivante, détaillé à l'annexe 5, peut donc être utilisée.

$$\Delta r \propto \Delta_{\text{électron}} \tag{4.8}$$

De plus, comme vu précédemment, et démontré à l'annexe 6, l'équation suivante est vraie pour le cas de l'étirement totalement symétrique :

$$\Delta r \propto \Delta Q(a_1) \tag{4.9}$$

$$\therefore \Delta Q(a_1) \propto \Delta_{\text{électron}} \tag{4.10}$$

Le modèle du recouvrement angulaire stipule que la différence d'électrons entre les états $^3T_1(e^4t_2^4)$ et $^3A_2(e^2t_2^6)$ est d'environ 1,8 électrons alors que la théorie dépendante du temps nous a donné $\Delta Q(a_1)$ pour cette transition. Il est donc possible d'extrapoler une valeur de

décalage pour les états théoriques provenant d'une transition d'un électron et de deux électrons. Ces décalages ($\Delta Q_{0é}$ = 0 Å; $\Delta Q_{1é}$ = 0,049 Å; $\Delta Q_{2é}$ = 0,098 Å) seront utilisés comme première approximation.

Les potentiels calculés, montrés à la figure 4.26, permettent de comprendre l'effet des différents couplages sur l'intensité des transitions. En premier lieu, l'état fondamental $^{3}T_1$ ($e^4t_2^4$) se scinde en plusieurs composantes spin-orbite. Celle de plus basse énergie est de symétrie A_1. Cette dernière couple fortement avec la composante A_1 de l'état $^{3}T_1$ ($e^3t_2^5$) ce qui modifie son énergie, sa configuration électronique, ainsi que la position de son minimum selon la coordonnée ΔQ (0,0064 Å vs. 0 Å). De plus, elle couple faiblement avec les états $^{1}A_1$ présents à plus haute énergie ce qui modifie légèrement la nature de son spin. Ces différentes modifications de la nature de l'état fondamental a comme conséquence de réduire l'effet des règles de sélection de spin et du nombre d'électron sur la permissivité des transitions d'absorption.

L'état ^{1}E ($e^2t_2^6$) est affecté par les composantes E provenant de l'état ^{1}E ($e^4t_2^4$) et des différents états $^{3}T_1$ et $^{3}T_2$. Son décalage est alors réduit à 0,0854 Å. Malgré les multiples composantes de symétrie T_2, l'état $^{3}A_2$ ($e^2t_2^6$) est peu affecté par la présence des autres états. Le faible couplage avec ces voisins est induit par le couplage spin-orbite. Le puits de potentiel résultant est superposé à celui du modèle initial (diabatique) et son décalage est de 0,0953 Å.

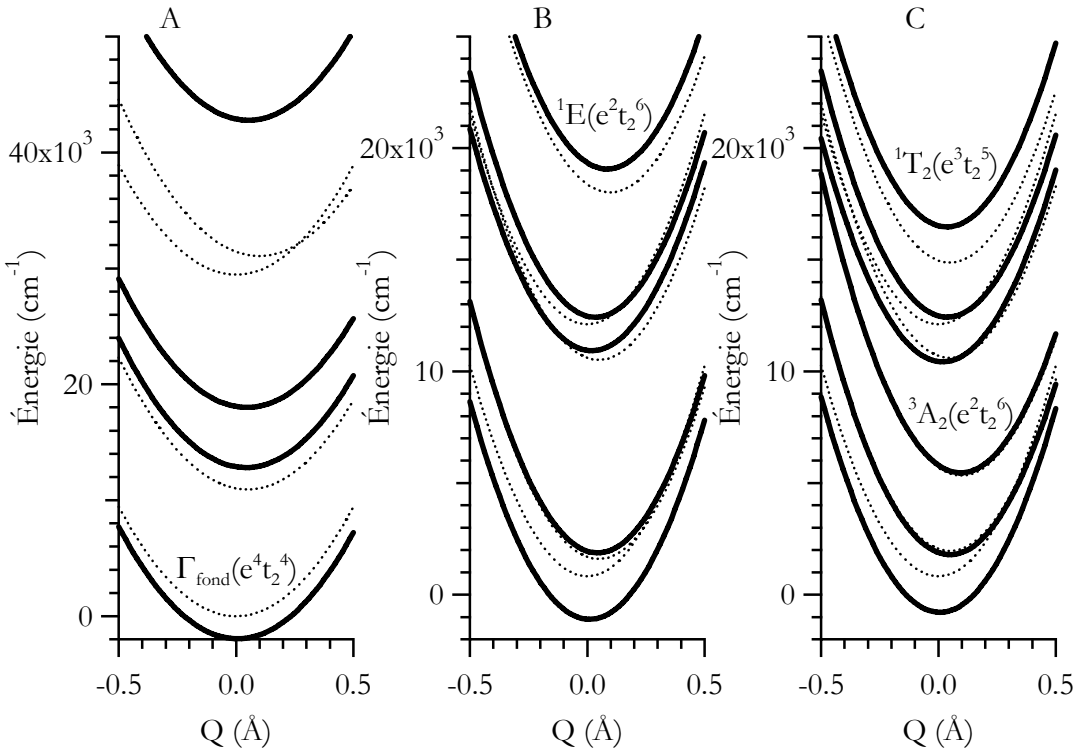


Figure 4.26 Potentiels diabatiques ..... et adiabatiques ——— des états de symétrie A_1 (A), E (B) et T_2 (C) du composé tétraédrique $[NiCl_4]^{2-}$. Le mode normal étudié correspond à l'étirement totalement symétrique.

Ces calculs permettent de déterminer l'intensité relative de chaque transition électronique de même symétrie. En symétrie tétraédrique, la symétrie du dipôle de la lumière implique que seul les transitions d'absorption $A_1(^3T_1)\rightarrow T_2$ sont permises. Les transitions vers les états de symétrie différente peuvent acquérir de l'intensité à partir d'origines vibroniques ou de « bandes chaudes ». L'intensité acquise grâce à ces phénomènes est difficilement prévisible. Les intensités d'absorption relatives calculées, illustrées à la figure 4.27, ne peuvent donc être comparées d'une symétrie à l'autre. L'intensité de référence utilisée est celle de la transition $^3T_1\rightarrow{}^3T_1$ (~15 000 cm^{-1}) qui est à la fois permise par la symétrie, le spin ainsi que le nombre d'électron promus.

La question est de savoir si la théorie dépendante du temps peut bien reproduire les intensités relatives d'absorption pour des bandes dont la transition est interdite par diverses raisons (spin ou promotion de 2 électrons).

Un premier constat est que l'intensité calculée est principalement distribuée sur la transition vers les composantes résultant de la scission spin-orbite de l'état $^3T_1$. Ces transitions sont les seules sur la plage d'énergie observée qui ont été considérées comme permises. Deuxièmement, l'intensité relative calculée pour la transition vers les composantes T_2 provenant des états $^3A_2$ et $^1T_2(^1G)$ est beaucoup plus faible que ce qui a été observé expérimentalement. Ce problème de redistribution d'intensité provient de la trop grande simplification du modèle. La modélisation des déformations selon les 4 modes normaux présents en symétrie tétraédrique pourrait augmenter ce transfert d'intensité en créant de nouvelles voies de couplage.

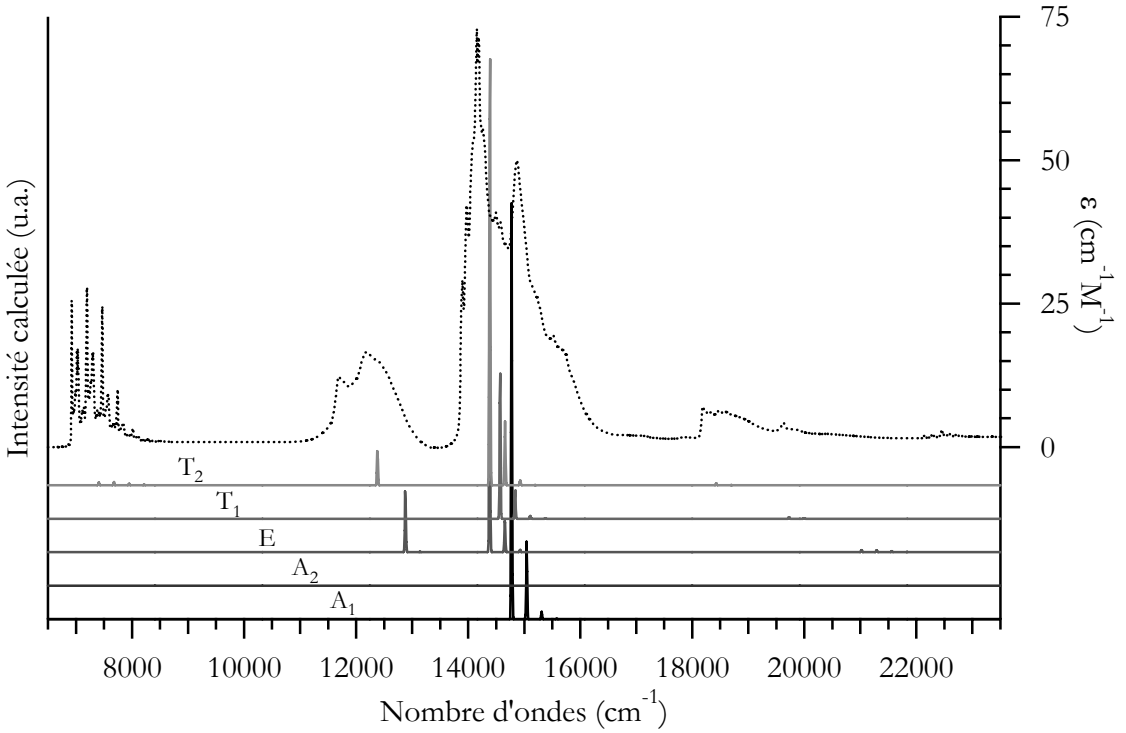


Figure 4.27 Spectres calculées à l'aide de la théorie dépendante du temps pour les transitions vers les états de différentes symétries et spectre d'absorption expérimental du composé $(NEt_4)_2[NiCl_4]$ à basse température (5K).

4.4.3 Calculs théoriques

Différents calculs ont été réalisés sur le complexe ionique $[NiCl_4]^{2-}$afin de mieux comprendre la nature des transitions observées ainsi que pour obtenir les énergies vibrationnelles, facilitant l'attribution de son spectre vibrationnel. Les fonctionnelles de densité B3LYP et PBEPBE ainsi que la méthode ab initio MP2 ont été utilisées. Les bases furent le pseudo-potentiel Lanl2dz et la représentation gaussienne 6311++g(3df,3pd) offertes par le programme Gaussian98.[30] Les structures optimisées ont été décrites à l'aide d'une matrice forçant la conservation de la symétrie D_{2d}.

Les structures optimisées, décrites au tableau 4.26, sont légèrement différentes de la structure déterminée par cristallographie. La longueur de la liaison Ni-Cl et la déformation tétragonale sont systématiquement plus grandes. Sans être immenses, ces différences sont significatives et peuvent influencer l'analyse vibrationnelle effectuée sur ce système. Ces différences proviennent de la difficulté de modéliser un état fondamental hautement dégénéré ($^3T_1$ pour un tétraèdre). De plus, le couplage spin-orbite et l'environnement cristallin n'ont pas été tenus en compte.

Tableau 4.26 Paramètres géométriques des structures optimisées de l'ion $[NiCl_4]^{2-}$ obtenues à l'aide de calculs théoriques. La nature des angles Cl-Ni-Cl sont décrient à la figure 4.2

Théorie	Basis Set	d Ni-Cl (Å)	∠ Cl-Ni-Cl (deg.)[b]	∠ Cl-Ni-Cl (deg.)[c]
B3LYP	GTO[a]	2,3359	100,41	114,18
	Lanl2dz	2,3819	101,26	113,73
PBEPBE	Lanl2dz	2,3760	99,75	114,54
MP2	Lanl2dz	2,4050	103,58	112,49
Cristallographie		2,245(3)	106,83(14)	110,81(7)°

a : 6311++g(3df,3pd) b : Figure 4.2 A c : Figure 4.2 B

Les constantes de force ont été déterminées pour ces structures optimisées ainsi que pour la structure cristallographique. Les fréquences obtenues pour les différents modes normaux sont montrées au tableau 4.27. Ces calculs ont permis d'identifier sans ambigüité la symétrie des modes observés en spectroscopie d'absorption et en spectroscopie Raman.

Tableau 4.27 Fréquences calculées pour les structures optimisées obtenues par calculs théoriques.

Symétrie	Exp.	B3LYP		PBEPBE	MP2
		GTO[a]	Lanl2dz	Lanl2dz	Lanl2dz
b_1	50	59,6	63,0	56,6	71,9
a_1	70	97,9	96,5	93,0	98,0
b_2	107	125,5	123,1	116,6	133,6
e	115	123,5	124,4	120,7	128,4
a_1	268	235,4	238,7	229,4	250,4
e	285	234,2	262,9	251,9	285,0
b_2	297	271,0	292,7	284,6	302,9

a : 6311++g(3df,3pd)

Les orbitales moléculaires calculées, illustrées à la figure 4.28, correspondent bien à ce qui est attendu pour un composé de géométrie proche du tétraèdre.

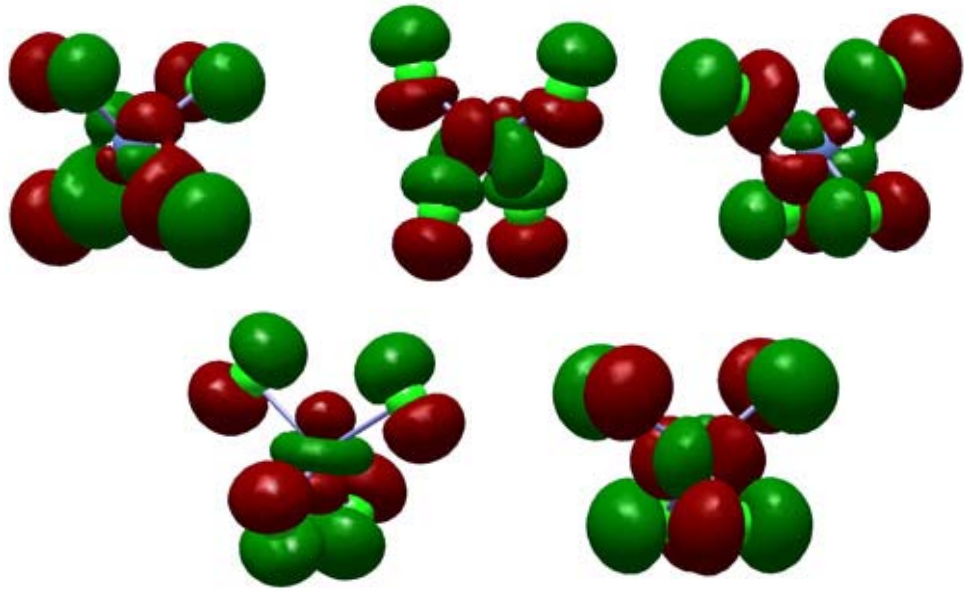


Figure 4.28 Schéma des orbitales moléculaires calculées avec la fonctionnelle PBEPBE et la base 6311++g(3df,3pd) pour la structure cristallographique du $[NiCl_4]^{2-}$. Les trois orbitales du haut sont les t_2 (d_{xy}, d_{xz} et d_{yz}) dans une représentation T_d alors que les deux du bas sont les e (d_{z^2} et $d_{x^2-y^2}$). L'enveloppe correspond à une valeur d'isodensité électronique de 0,02 unité atomique.

4.5 Conclusion

Différents modèles théoriques ont été utilisés afin de modéliser les transitions interdites selon la règle de deux électrons. La déformation induite par ces transitions a pu être déterminée grâce à la théorie dépendante du temps. Il a été montré qu'une analyse trop simpliste des progressions vibroniques observées peut mener à des informations erronées. Un modèle plus complet, tenant compte des origines vibroniques doit être utilisé afin de pouvoir comparer la déformation des différents états. Une première approximation stipulait que la déformation d'états issus de la promotion de deux électrons devrait être plus grande que celle d'états issus de la promotion d'un seul électron. Cette tendance a été observée, mais l'approximation linéaire semble trop simple.

La spectroscopie des transitions vers les états $^3A_2(e^2t_2^6)$ et $^1E(e^2t_2^6)$ devait être faible puisqu'elle est interdite par la règle des deux électrons. Pourtant, la transition vers l'état $^3A_2$ est relativement intense. Les méthodes employées pour modéliser cette intensité n'ont pas été concluantes et un modèle plus complet tenant compte de tous les modes normaux ainsi que de la déformation tétragonale devra probablement être effectué.

Chapitre 5
Spectroscopie de luminescence et transitions de phases de complexes $[Ru(II)(bipy)(CN)_4]^{2-}$

La luminescence des complexes tétracyano ruthénium(II) bipyridine montre une grande sensibilité à l'environnement des chromophores. Le solvatochromisme de ces composés a montré que cette sensibilité provient de l'interaction des molécules de solvants avec les ligands cyano.[76] À l'état solide, des interactions intermoléculaires impliquant ces ligands sont aussi présentes. Ce chapitre porte sur l'étude des variations de ces interactions induites par une pression externe.

5.1 Introduction

La spectroscopie des composés bipyridine du ruthénium est un domaine qui ne cesse de grandir.[77,78] Des recherches portant sur les transferts photo-induits d'énergie ou d'électrons, les cellules solaires ou sur les senseurs luminescent ont utilisé différents dérivés de l'ion $[Ru(bipy)_3]^{2+}$ comme chromophore. La transition électronique d'intérêt, la plus basse en énergie, implique un état excité ^{3}MLCT. Celle-ci correspond à la promotion d'un électron d du métal vers l'orbitale π^* du ligand menant à la formation de Ru(III) et du ligand réduit $bipy^{-1}$. Cette transition est particulièrement apprécié pour son énergie d'absorption dans le visible, sa très longue durée de vie d'émission ainsi que ses forts potentiels d'oxydation et de réduction à l'état excité.[79]

Récemment, il a été démontré que les composés cyanurés du type $[Ru(bipy)_2(CN)_2]$ ou $[Ri(bipy)(CN)_4]^{2-}$ possèdent plusieurs des désirables caractéristiques spectroscopiques de $[Ru(bipy)_3]^{2+}$, tout en augmentant la sensibilité à l'environnement. Le phénomène de solvatochromisme[76] de la transition ^{3}MLCT provient de la variation de la force des ligands cyano lorsque ces derniers interagissent avec le solvant (interactions dipolaires, pont hydrogène). À l'état solide, des interactions similaires sont présentes et peuvent être modulées par l'imposition d'une pression externe.

Les composés étudiés sont différents sels de l'ion $[Ru(bipy)(CN)_4]^{2-}$ et ont été synthétisés[80] et fournis par le professeur Michael D. Ward de l'Université de Sheffield (Grande-Bretagne). Tel qu'illustré à la figure 5.1, ces sels cristallisent sous différentes forment dépendamment du contre-ion et du nombre de molécules d'eau présentes. Deux modes d'interaction des contre-ions avec les ligands cyano sont observés. Un premier, observé pour tous les composés, est une interaction du contre-ion avec l'atome d'azote où l'angle M···N−C (M = K^+, Li^+, Cs^+, Ba^{2+}) est approximativement linéaire. Le second mode est observé pour les sels de potassium et de césium. Il implique une interaction avec les atomes de carbone et d'azote et l'angle M···N−C est proche de 90º. De plus, le sel de baryum présente des ponts hydrogène entre des molécules d'eau et un ligand cyano.

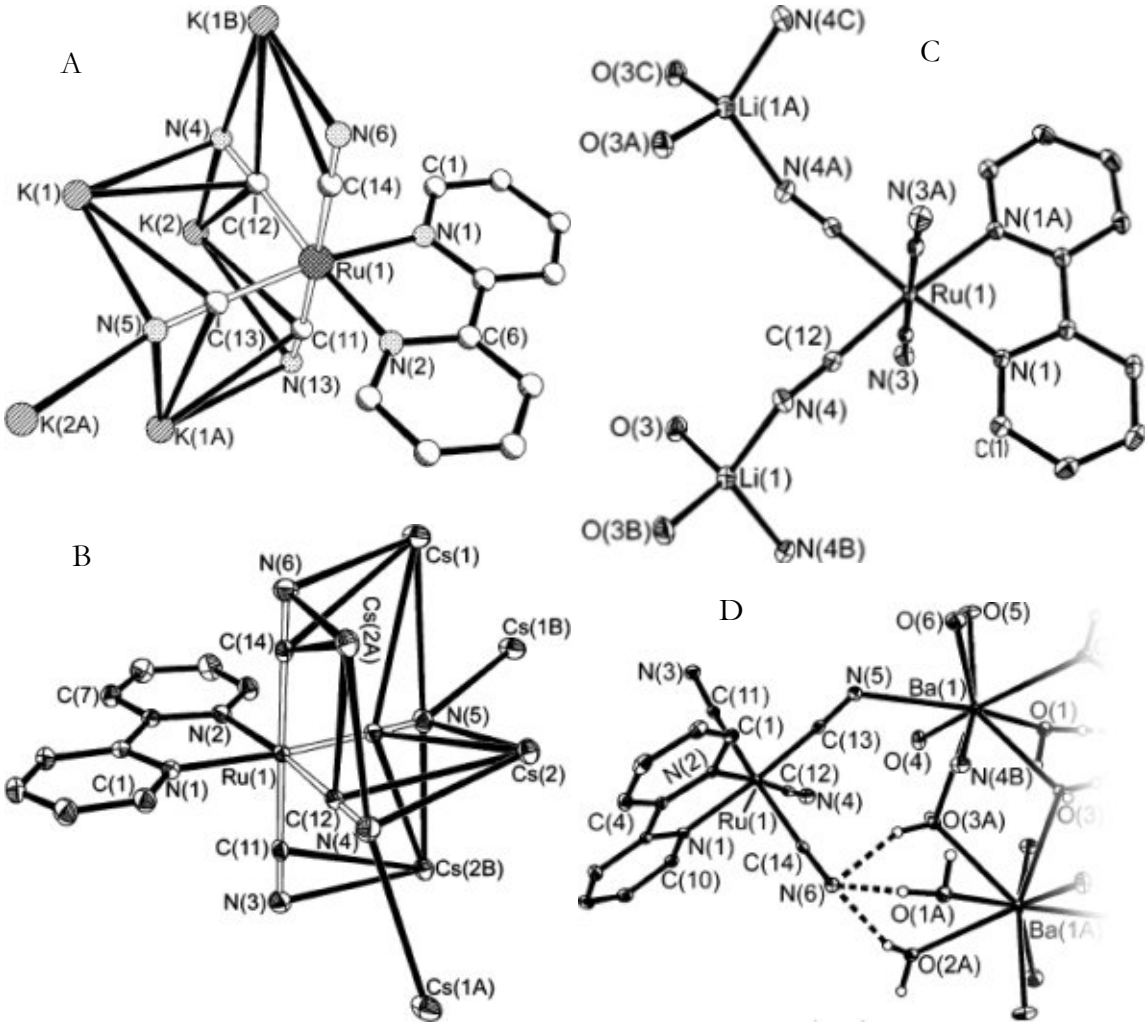


Figure 5.1 Structures cristallographiques des composés $K_2[Ru(bipy)(CN)_4]\cdot 3H_2O$ (A), $Cs_2[Ru(bipy)(CN)_4]\cdot 2H_2O$ (B), $Li_2[Ru(bipy)(CN)_4]\cdot 6H_2O$ (C) et $Ba[Ru(bipy)(CN)_4]\cdot 6H_2O$ (D). Les images sont tirées de la référence 80.

5.2 Résultats spectroscopiques

La luminescence de l'ion $[Ru(bipy)(CN)_4]^{2-}$ est influencée par l'interaction de l'environnement sur les ligands cyanures. Une étude de la luminescence des différents composés permet d'observer l'influence des interactions présentes à l'état solide sur la structure électronique de ces composés. La spectroscopie Raman permet d'obtenir des indices sur ces interactions ainsi que sur d'éventuelles transitions de phase.

5.2.1 Spectroscopie d'émission

Comme le montre la figure 5.2, le spectre d'émission du complexe ionique $[Ru(bipy)(CN)_4]^{2-}$ varie selon le sel étudié. L'énergie des maxima d'émission sont rapportées au tableau 5.1. À basse température, la bande d'émission est bien résolue et une modélisation à l'aide de la théorie dépendante du temps peut être faite afin d'obtenir une valeur pour E_{00} et pour la déformation induite par la transition électronique (ΔQ). La luminescence du sel de lithium est la plus basse en énergie et c'est le composé qui présente le moins d'interactions avec les ligands cyanures. Une relation qualitative de proportionnalité peut donc être considérée entre l'importance des interactions à l'état solide et l'énergie d'émission. Cette relation suit la tendance observée pour le phénomène de solvatochromisme.[76]

Une seconde différence, particulièrement notable pour le spectre du sel de lithium, est une modification de la forme de la bande du composé de lithium. La progression observée est de légèrement plus basse fréquence et mène à une valeur de ΔQ légèrement plus élevée. Vu la résolution spectrale, cette progression ne correspond pas à un décalage selon un seul mode normal mais à une somme pondérée de différentes distorsions selon plusieurs modes vibrationnels. L'identification de ces modes est ici impossible.

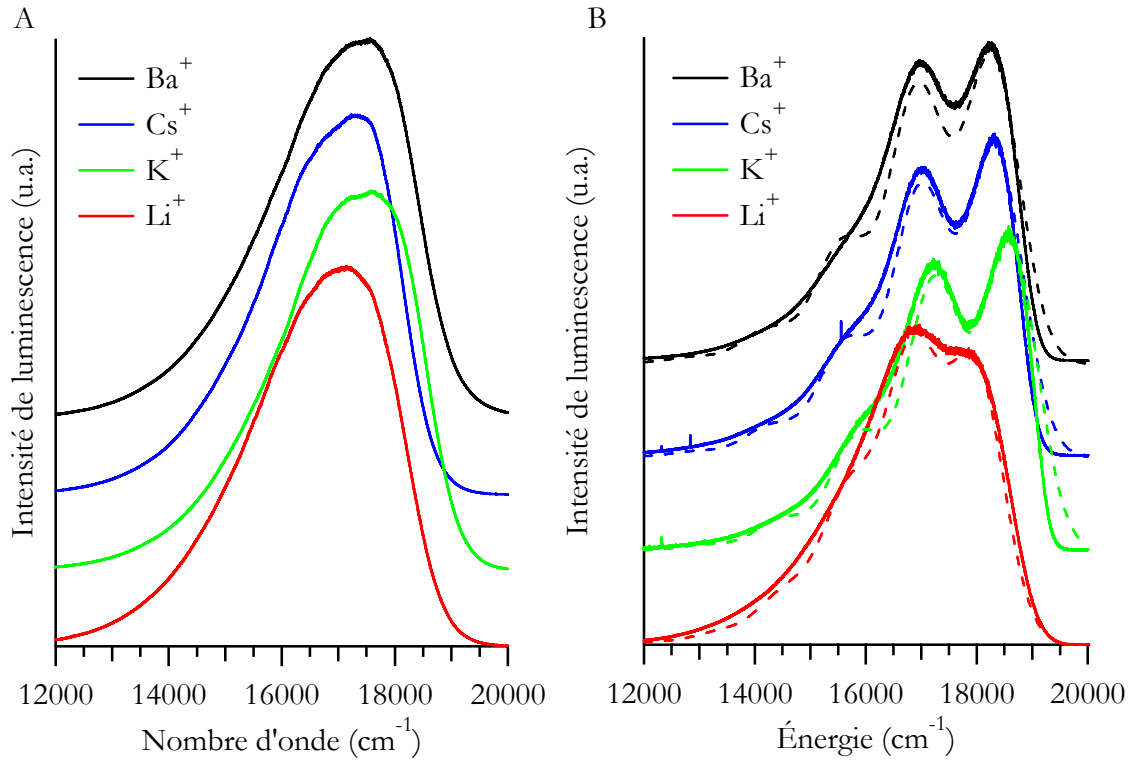


Figure 5.2 Spectres d'émission ($\lambda_{exc.}$ = 488 nm) des sels de potassium, lithium, césium et baryum à la température de la pièce (A) et à 80 K (B). Les modélisations des bandes de luminescence à l'aide de la théorie dépendante du temps sont représentées par les lignes en pointillées

Tableau 5.1 Énergie du maximum de l'émission à la température de la pièce et paramètres de la modélisation de l'émission à basse température.

	T pièce	80 K		
	E_{max} (cm^{-1})	E_{00} (cm^{-1})	ν (cm^{-1})	ΔQ
Ba^{2+}	17 410	18 240	1350	1,5
Cs^{+}	17 290	18 300	1350	1,5
K^{+}	17 600	18 560	1370	1,5
Li^{+}	17 070	17 950	1150	1,6

5.2.2 Spectroscopie Raman

Les spectres Raman, montrés à la figure 5.3, sont complexes et l'identification des différents modes est extrêmement difficile. Seuls les modes correspondant à l'étirement CN peuvent être identifiés sans ambigüité puisqu'ils sont les seuls dans leur plage de fréquences (2000-2200 cm^{-1}). De plus, ils sont de bons indices sur la nature de la liaison Ru-CN puisque l'intensité de la rétrodonation des ligands cyanures est inversement proportionnelle à la fréquence de ces étirements. L'ion $[Ru(bipy)(CN)_4]^{2-}$ est de symétrie C_{2v} et donc, 4 modes normaux sont observables en spectroscopie Raman (a_1, a_1, b_1, b_2,). Ces quatre pics sont observés pour les composés de lithium, potassium et de césium, mais 8 pics correspondant à des étirements CN sont présents dans le spectre du composé de baryum. Ce nombre implique la présence de deux ions$[Ru(bipy)(CN)_4]^{2-}$ différents, contrairement à ce qui a été déterminé par cristallographie.[80]

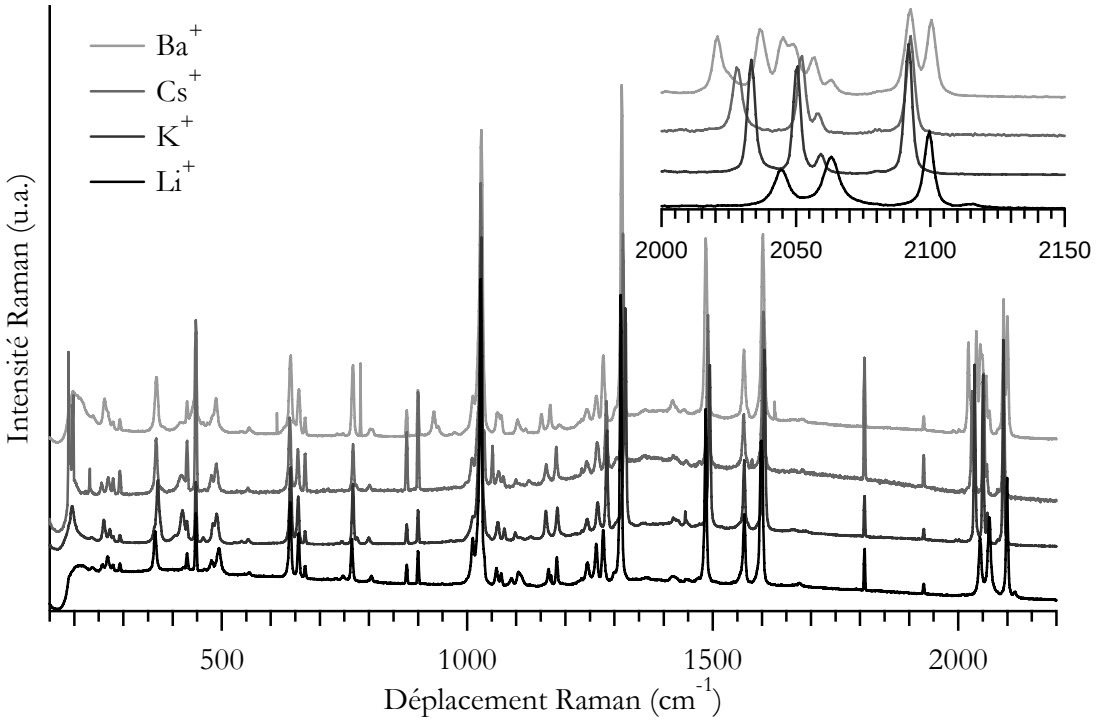


Figure 5.3 Spectres Raman ($\lambda_{exc.}$ = 785 nm) à température de la pièce pour les composés $M_2[Ru(bipy)(CN)_4]\cdot xH_2O$ (M = ½Ba^{2+}, Cs^+, K^+ ou Li^+). La plage spectrale des étirements CN est présentée en encadré.

Une étude du spectre Raman à température variable du sel de baryum est présentée à la figure 5.4. À température similaire à celle de la pièce, une variation subite des fréquences de vibration se produit. Ce phénomène indique une transition de phase. Il est a noter qu'à 290 K et à 296 K, seul 4 pics correspondant à des étirements CN sont observables. Une seconde variation notable de cette transition de phase est l'apparition d'un pic intense à 930 cm^{-1} correspondant à une vibration centré sur le ligand bipyridine.

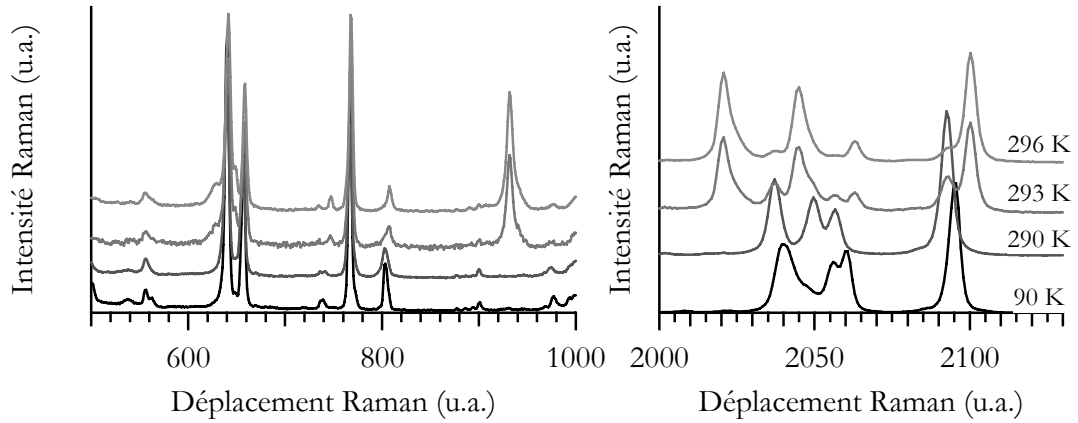


Figure 5.4 Spectre Raman ($\lambda_{exc.}$ = 785 nm) du composé $Ba[Ru(bipy)(CN)_4]\cdot 6H_2O$ à différentes températures.

5.2.3 Variation de la pression

L'application d'une pression externe sur un solide a pour effet de réduire les distances interatomiques. Cet effet est plus important pour les liaisons et interactions faibles tel que les interactions des contre-ions avec les ligands cyanures.[19] Les fréquences vibrationnelles des étirements CN obtenus par spectroscopie Raman sont montrées aux figures 5.5 et 5.6. Des transitions de phase induites par la pression ont été observées chez tous les composés. Pour le sel de potassium, la transition s'effectue subitement aux alentours de 5 kbar. La différence de géométrie et d'interaction semble minime vue la faible variation de fréquence des 4 pics Raman correspondant aux étirements CN ainsi que des pics Raman des modes vibrationnels du ligand bipyridine. La transition de phase du sel de césium s'effectue sur une grande gamme de pression. Comme le montre la figure 5.7, des pics apparaissent à ~10 kbar et augmentent tranquillement en intensité. À 30 kbar, cette transition ne semble pas être terminée. Les transitions de phase induites par la pression des composés $Li_2[Ru(bipy)(CN)_4]\cdot 6H_2O$ et $Ba[Ru(bipy)(CN)_4]\cdot 6H_2O$ sont relativement complexes. Dans les deux cas, l'intensité relative des pics apparaissant à haute pression (figure 5.7) changent relativement rapidement (12 kbar et 15 kbar respectivement) pour se stabiliser à haute pression. Le nombre de pics résultant (8) correspond à deux ions $[Ru(bipy)(CN)_4]^{2-}$ différents desquels une série de 4 pics est similaire à ce qui est observé à pression ambiante. Ces transitions correspondent donc à la variation majeure d'un centre sur deux et d'une variation mineure de la seconde molécule. Pour le composé $Ba[Ru(bipy)(CN)_4]\cdot 6H_2O$, un pic à ~930 cm^{-1} apparait dans le spectre Raman pour la phase à haute pression. Ce dernier à été observé pour la phase à basse température.

Les paramètres des régressions linéaires effectuées sont rapportés au tableau 5.2. Les pentes de tous les modes vibrationnels sont positives et sont de l'ordre de 0,5 cm^{-1}/kbar. Pour le sel de lithium, la variation de fréquence des modes d'étirement CN est systématiquement plus faible pour la phase à haute pression.

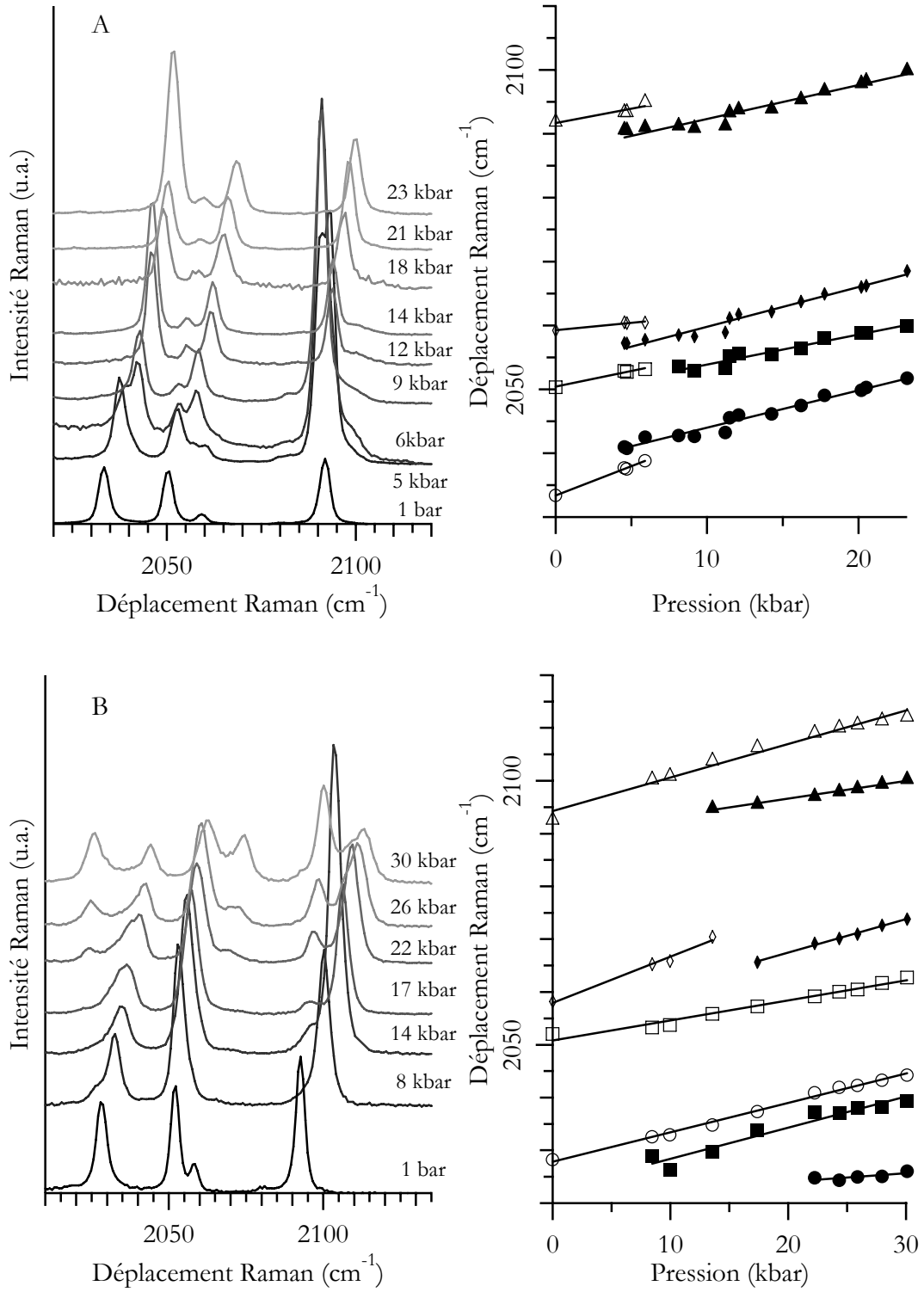


Figure 5.5 Spectres Raman des composés $K_2[Ru(bipy)(CN)_4]\cdot 3H_2O$ (A) et $Cs_2[Ru(bipy)(CN)_4]\cdot 2H_2O$ (B) à différentes pressions ($\lambda_{exc.}$ = 785 nm; T = 293K).

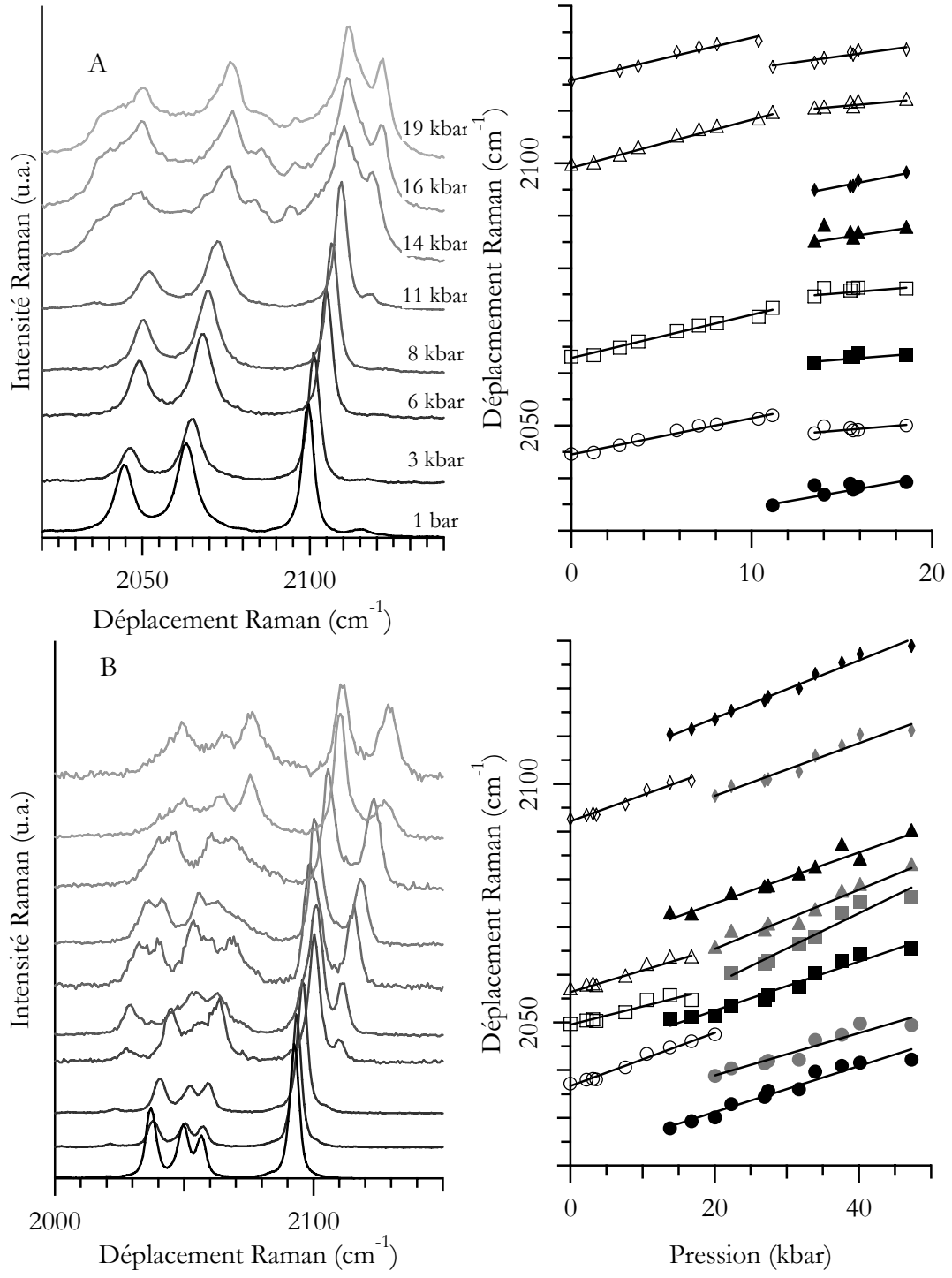


Figure 5.6 Spectres Raman des composés $Li_2[Ru(bipy)(CN)_4]\cdot 6H_2O$ (A) et $Ba[Ru(bipy)(CN)_4]\cdot 6H_2O$ à différentes pressions ($\lambda_{exc.}$ = 785 nm; T = 293K).

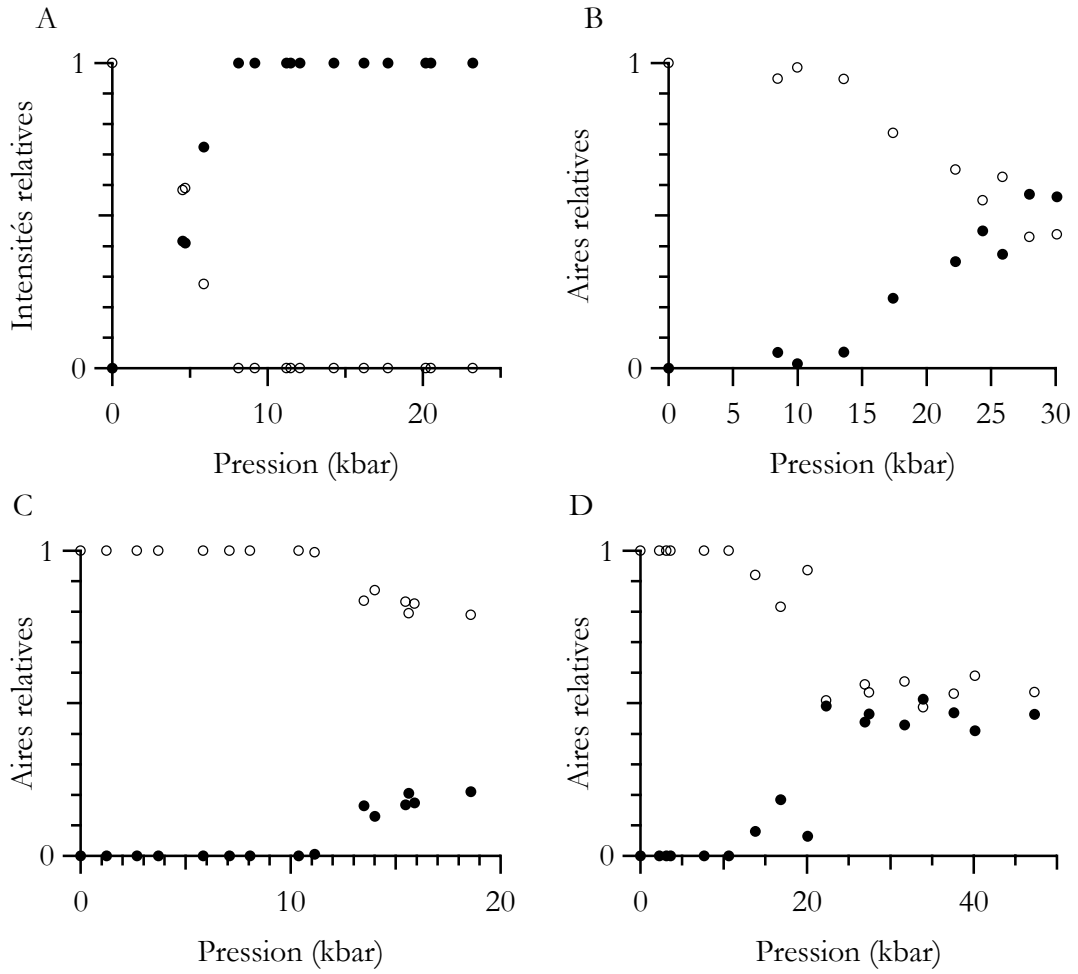


Figure 5.7 Aires relatives des pics caractéristiques de la phase à basse pression (○) et de la phase à haute pression (●) pour les composés $K_2[Ru(bipy(CN)_4]\cdot 3H_2O$ (A), $Cs_2[Ru(bipy(CN)_4]\cdot 2H_2O$ (B), $Li_2[Ru(bipy(CN)_4]\cdot 6H_2O$ (C) et $Ba[Ru(bipy(CN)_4]\cdot 6H_2O$ (D). Aux figures 5.5 et 5.6, les pics de la phase à basse pression étaient représentés par les symboles blancs alors que ceux de la phase à haute pression était représenté par les symboles noires.

Tableau 5.2 Variation des fréquences des modes d'étirement CN. L'équation linéaire suivante est utilisé $\nu(P) = a + bP$ où a est en cm^{-1} et b est en cm^{-1}/kbar.

	Basse Pression	Haute Pression
K^+	△ a = 2091,7 ± 0,6; b = 0,45 ± 0,13	▲ a = 2087,0 ± 0,6; b = 0,53 ± 0,04
	◊ a = 2059,3 ± 0,2; b = 0,23 ± 0,04	♦ a = 2053,6 ± 0,5; b = 0,62 ± 0,04
	□ a = 2050,4 ± 0,2; b = 0,50 ± 0,05	■ a = 2049,1 ± 0,6; b = 0,47 ± 0,04
	○ a = 2033,4 ± 0,1; b = 0,91 ± 0,03	● a = 2038,2 ± 0,4; b = 0,58 ± 0,03
Cs^+	△ a = 2094,3 ± 0,7; b = 0,63 ± 0,03	▲ a = 2089,9 ± 0,4; b = 0,34 ± 0,03
	◊ a = 2058,0 ± 0,7; b = 0,87 ± 0,08	♦ a = 2054,7 ± 0,6; b = 0,64 ± 0,02
	□ a = 2050,8 ± 0,4; b = 0,38 ± 0,02	■ a = 2023 ± 1; b = 0,59 ± 0,06
	○ a = 2027,8 ± 0,3; b = 0,56 ± 0,02	● a = 2021 ± 2; b = 0,16 ± 0,07
Li^+	◊ a = 2115,8 ± 0,4; b = 0,81 ± 0,07	◊ a = 2113 ± 1; b = 0,47 ± 0,09
	△ a = 2099,1 ± 0,3; b,= 0,92 ± 0,04	△ a = 2106 ± 2; b = 0,31 ± 0,11
	□ a = 2062,9 ± 0,3; b = 0,83 ± 0,04	□ a = 2071 ± 2; b = 0,28 ± 0,12
	○ a = 2044,5 ± 0,2; b = 0,69 ± 0,04	○ a = 2045 ± 2; b = 0,28 ± 0,09
		♦ a = 2086 ± 2; b = 0,67 ± 0,14
		▲ a = 2078 ± 2; b = 0,50 ± 0,15
		■ a = 2059 ± 2; b = 0,27 ± 0,13
		● a = 2028 ± 1; b = 0,61 ± 0,06
Ba^{2+}	◊ a = 2092,2 ± 0,4; b = 0,54 ± 0,04	◊ a = 2087 ± 2; b = 0,55 ± 0,05
	△ a = 2056,3 ± 0,3; b = 0,46 ± 0,04	△ a = 2053 ± 2; b = 0,62 ± 0,05
	□ a = 2049,6 ± 0,5; b = 0,38 ± 0,05	□ a = 2043 ± 3; b = 0,74 ± 0,07
	○ a = 2036,7 ± 0,3; b = 0,56 ± 0,02	○ a = 2030 ± 2; b = 0,44 ± 0,05
		♦ a = 2101,6 ± 0,8; b = 0,61 ± 0,03
		▲ a = 2064 ± 1; b= 0,53 ± 0,04
		■ a = 2042 ± 1; b = 0,51 ± 0,04
		● a = 2022 ± 1; b = 0,48 ± 0,04

L'effet de la pression sur les bandes de luminescence est subtil. Ces spectres sont montrés à la figure 5.8 et 5.9. Il a été montré que l'énergie de la bande d'émission était sensible aux interactions avec les cyanures. Les spectres des matériaux $Ba[Ru(bipy)(CN)_4]\cdot 6H_2O$ et $K_2[Ru(bipy)(CN)_4]\cdot 3H_2O$ ont pu être modélisés à l'aide de la théorie dépendante du temps. Les valeurs de l'énergie des origines électroniques sont illustrées à la figure 5.10. La résolution spectrale des bandes d'émission des composés $Cs_2[Ru(bipy)(CN)_4]\cdot 2H_2O$ et $Li_2[Ru(bipy)(CN)_4]\cdot 6H_2O$ ne permet pas d'identifier l'origine électronique de celle-ci et donc, la valeur de l'énergie du maximum de la bande est utilisée comme indice de cette sensibilité.

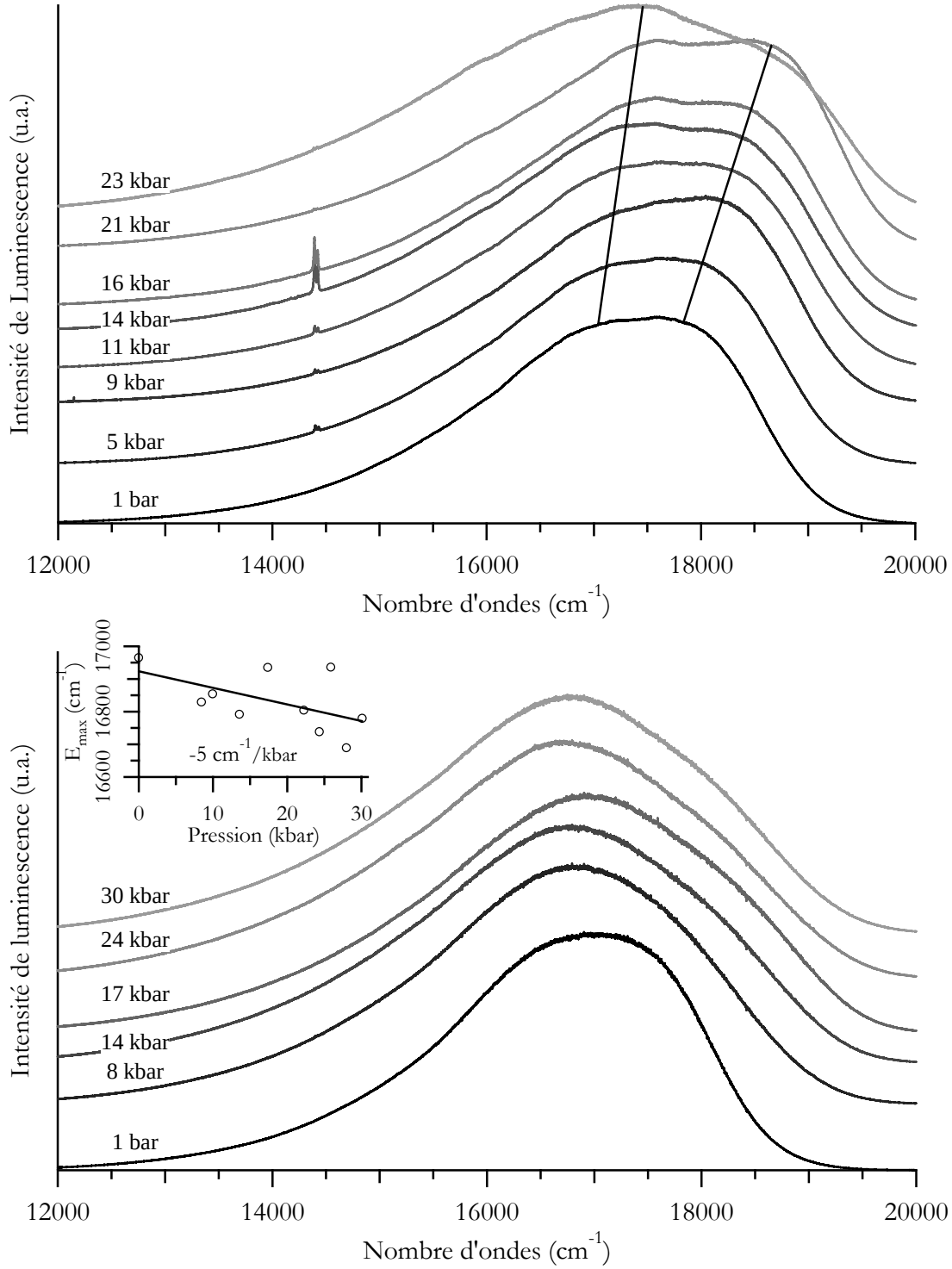


Figure 5.8 Spectres d'émission des composés $K_2[Ru(bipy)(CN)_4]\cdot 3H_2O$ (haut) et $Cs_2[Ru(bipy)(CN)_4]\cdot 2H_2O$ (bas) à différentes pressions. Les pics fins à ~14 500 cm^{-1} proviennent de la luminescence du rubis. Les valeurs de E_{max} ont été obtenues à l'aide de formes de Voigt ajustées aux spectres.

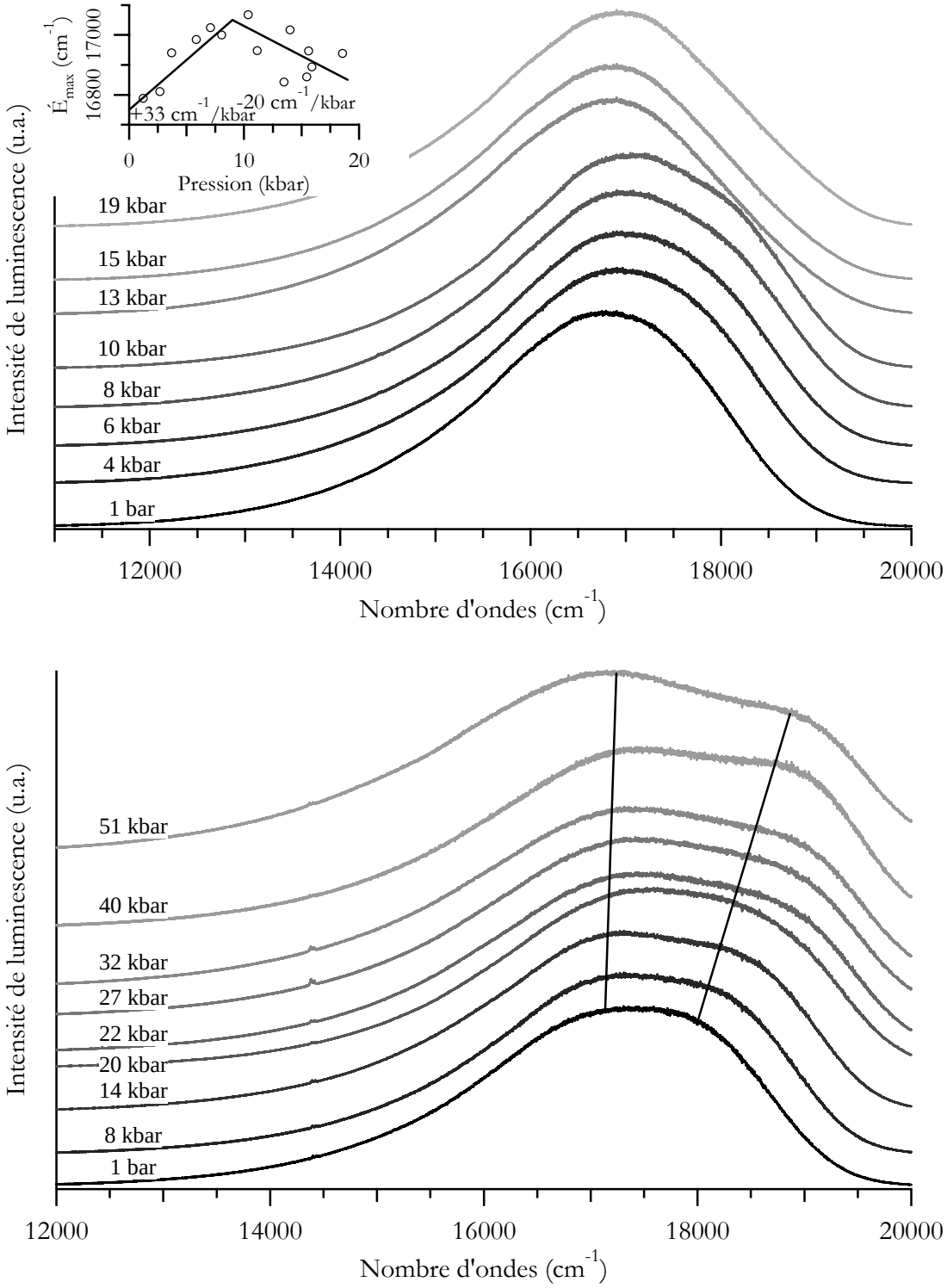


Figure 5.9 Spectres d'émission des composés $Li_2[Ru(bipy)(CN)_4]\cdot 6H_2O$ (haut) et $Ba[Ru(bipy)(CN)_4]\cdot 6H_2O$ (bas) à différentes pressions. Les pics fins à ~14 500 cm^{-1} proviennent de la luminescence du rubis. Les valeurs de E_{max} ont été obtenues à l'aide de formes de Voigt ajustées aux spectres.

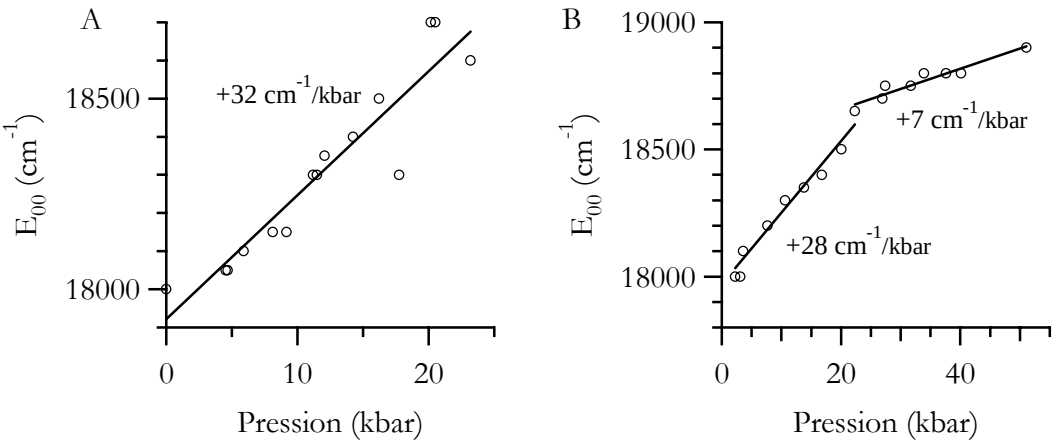


Figure 5.10 Valeurs de l'origine électronique de luminescence déterminé à l'aide de la théorie dépendante du temps pour les sels de K^+ (A) et de Ba^{2+} (B)

L'application de pression externe sur le sel de potassium mène à un important déplacement hypsochromique de l'origine d'émission de +32 cm^{-1}/kbar. Des déplacements similaires sont observés pour l'origine des spectres d'émission du sel de baryum. À des pressions inférieures à 20 kbar, ce déplacement est de +28 cm^{-1}/kbar alors qu'il est plus faible (+7 cm^{-1}/kbar) au dessus de 20 kbar. Cette pression correspond au seuil de la transition de phase observé en spectroscopie Raman. Pour ces deux composés, la forme de la bande d'émission varie légèrement en fonction de la pression. Dans les deux cas, les progressions vibroniques apparentes augment en fréquence et en décalage occasionnant un élargissement de la bande d'émission.

Le maximum d'émission du sel de césium varie très peu et présente un déplacement bathochromique de -5 cm^{-1}/kbar. Les spectres Raman de ce composé montrent une lente transition de phase sur la plage de pression étudiée. Cette valeur de déplacement ne peut donc pas être attribuée à un effet électronique mais un phénomène de superposition de deux bandes d'émission d'intensité variable. Les spectres de luminescence montrent un changement de dépendance aux alentours de 10 kbar. À plus basse pression, un déplacement hypsochromique de la bande de luminescence est observé (+33 cm^{-1}/kbar), alors qu'à plus haute pression, le maximum d'émission se déplace vers les basses énergies de -20 cm^{-1}/kbar. De plus, tel qu'illustré à la figure 5.9, la forme de la bande change drastiquement autour de 10 kbar. Les spectres Raman du composé

$Li_2[Ru(bipy)(CN)_4]\cdot 6H_2O$ montrent une transition de phase à cette pression et les phénomènes observés peuvent être attribués à une transition structurale.

5.3 Discussion

L'étude de luminescence sous pression effectuée précédemment sur le composé $[Ru(bipy)_3](PF_6)_2$ montrait un très léger déplacement bathochromique de la luminescence.[81] Pour expliquer les déplacements hypsochromiques observés, le diagramme des orbitales moléculaires présenté à la figure 5.11 doit être expliqué en détail. Les composés de ruthénium(II) bipyridine sont de configuration électronique d^6 et la force des ligands mène à la formation de composé spin-bas. L'orbitale HOMO correspond donc à une des trois orbitales d de symétrie t_{2g}. Dans les composés étudiés, les ligands cyanures font de la rétrodonation avec le métal ce qui confère un caractère liant $\pi_{M\text{-}CN}$ à ces orbitales HOMO. L'orbitale LUMO est une orbitale de type π^* centrée sur le ligand bipyridine. La transition électronique s'effectuant entre ces orbitales amène la transfert d'un électron du centre métallique vers le ligand, d'où le nom MLCT (*Metal to Ligand Charge Transfert*) utilisé pour la décrire.

Ces deux orbitales sont affectées lors de l'application d'une pression externe. Le raccourcissement des liaisons métal-ligand a pour effet d'accroitre le caractère π liant de l'orbitale HOMO. Cette dernière est donc stabilisée par la pression. L'orbitale LUMO, centrée sur le ligand, est moins affecté par la pression puisque les liaisons présentes à l'intérieur du ligand sont relativement forte comparativement aux liaisons métal-ligand. Vu le caractère π^* de cette orbitale, elle est légèrement déstabilisée par la pression. La résultante est une augmentation de l'écart HOMO-LUMO et donc de l'énergie de luminescence.

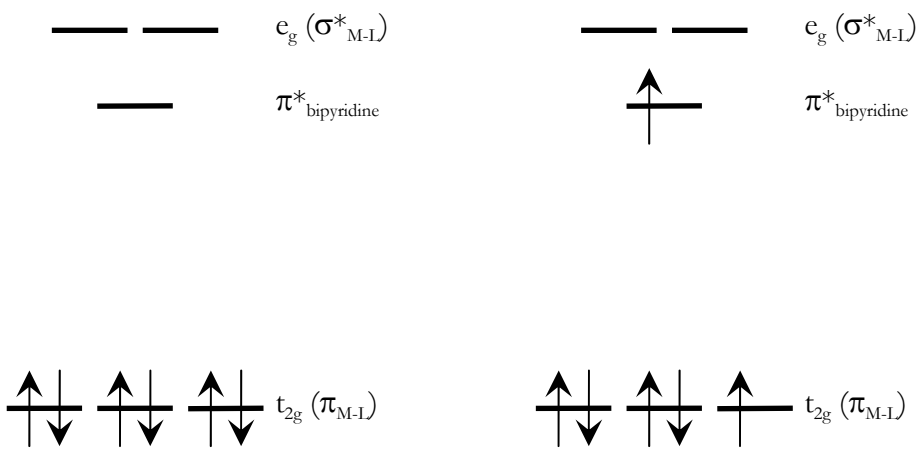


Figure 5.11 Configuration électronique de l'état fondamental (A) et de l'état excité émissif (B).

5.4 Conclusion

Différentes transition de phases ont été observées. Alors que pour le composé $K_2[Ru(bipy)(CN)_4]\cdot 3H_2O$, cette transition est relativement subite, elle est beaucoup plus lente pour le sel de césium. Les transitions observées pour les composés $Li_2[Ru(bipy)(CN)_4]\cdot 6H_2O$ et $Ba[Ru(bipy)(CN)_4]\cdot 6H_2O$ semblent amener la formation de deux molécules distinctes à l'intérieur du même cristal.

Chapitre 6
Sensibilité de l'état excité des polymères d'or(I)

L'intérêt de ce chapitre réside dans la détermination de la structure électronique de composés d'or(I) qui présentent des bandes d'émission particulièrement complexes. Cette transition d'émission est parfois attribuée à une transition centrée sur les métaux,[82,83,84] à un transfert de charge métal-ligand[84,85] ou même à une transition centrée sur le ligand.[86] De déterminer les motifs structuraux influençant cette transition via différentes expériences spectroscopiques, permettra de déterminer la nature de celle-ci. Une étude de la déformation de l'état excité ainsi que des modes normaux affectés est présentée ici. De plus, des variations de pression et de température ont été utilisées afin d'induire des changements structuraux modulant l'émission. L'effet de ces modifications structurales sur la luminescence donne des indices sur la nature des états impliqués dans la transition.

6.1 Introduction

L'or(I) est de configuration électronique d^{10}. Ses complexes présentent habituellement une géométrie linéaire où deux ligands sont présents de part et d'autre du centre métallique. L'angle L-Au-L de 180º ainsi que le faible nombre de coordination laissent libre accès au métal pour que ce dernier puisse interagir avec son voisinage. L'interaction entre différents complexes est habituellement de type aurophile,[87,88] créant une liaison Au-Au entre deux ou plusieurs complexes. Si l'on tient compte de ces liaisons métal-métal, les complexes ne sont plus de simples composés linéaires, mais des oligomères ou même des polymères métalliques.

Cette interaction aurophile s'effectue entre deux centres métalliques n'ayant aucun électron non-pairé pouvant interagir. Elle a donc été décrite comme étant une force de van der Waals particulièrement forte ayant une énergie d'interaction de l'ordre du pont hydrogène (7-12 kcal/mol).[89,90] Vu la faiblesse de cette interaction, les polymères polymétalliques n'ont été observés qu'à l'état solide. En solution, les monomères dominent avec une

oligomérisation partielle à haute concentration. Récemment, des études théoriques[91,92] ont montré l'importance du phénomène de corrélation électronique. De plus, les énergies d'interaction ne peuvent être reproduites par calculs théoriques sans y inclure les effets relativistes,[93] qui sont particulièrement forts pour l'atome d'or.

6.2 Partie expérimentale

Les composés étudiés sont les complexes polymériques formés par la coordination des ligands diéthyldithiocarbamate (edtc) et pyrolidinedithiocarbamate (pdtc) (voir la figure 6.1). Dans ces complexes, les ligands adoptent un mode de coordination pontant formant des dimères du type $[Au_2(edtc)_2]$. Ces derniers peuvent, à l'état solide, se polymériser via des interactions aurophiles interdimères.

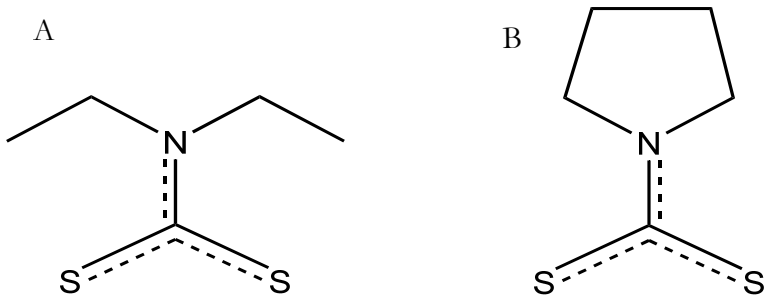


Figure 6.1 Les ligands dithiocarbamates : le diéthyldithiocarbamate (A) et le pyrolidinedithiocarbamate (B).

La structure du composé $[Au_2(edtc)_2]_n$ a déjà été déterminée par le groupe de Fackler.[94] Elle montre la géométrie de coordination linéaire des centres d'or(I) avec des angles S-Au-S presque linéaires (~177º). Les interactions aurophiles présentes dans ce composé amènent la formation de deux liaisons Au-Au de longueurs différentes. L'interaction intradimère (2,782 Å) est une des plus courtes de la littérature alors que la liaison interdimère (3,004 Å) est de longueur plus commune.[95] La figure 6.2 montre que les chaînes formées sont pratiquement linéaires (Au-Au-Au = ~174º). La structure du composé $[Au_2(pdtc)_2]$ n'a pu être déterminée, mais la grande similitude des données spectroscopiques (*vide infra*) ainsi que les études cristallographiques effectuées sur des composés similaires[96,97] indiquent que $[Au_2(pdtc)_2]$ cristallise avec une structure similaire à celle du composé $[Au_2(edtc)_2]_n$.

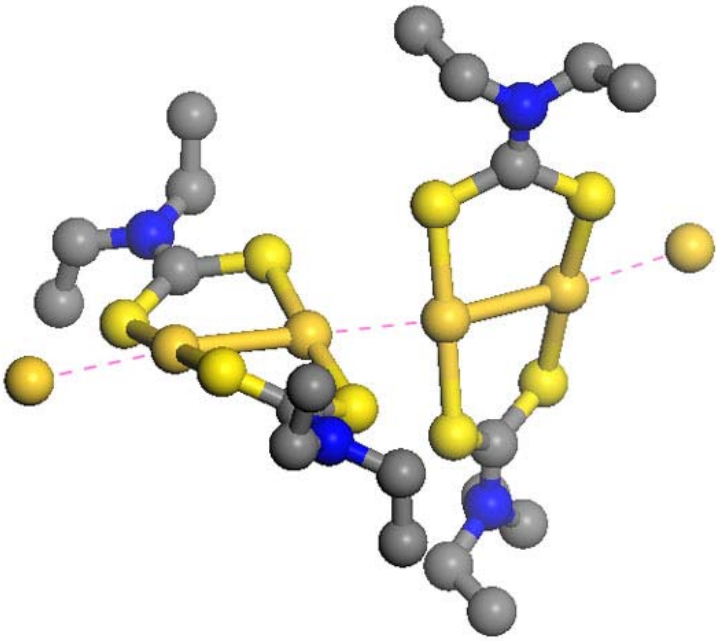


Figure 6.2 Représentation du complexe polymérique $[Au_2(edtc)_2]_n$. Les données proviennent de la référence 94. Pour une plus grande clarté, les atomes d'hydrogènes ont été omis. Le code de couleur de atomes est le suivant : gris = carbone; bleu = azote; jaune pâle = soufre; doré = or.

6.2.1 Synthèse

La synthèse de ces composés est similaire à une procédure de la littérature.[94] Une mmol de $[Au(SMe_2)Cl]$ est solubilisé dans un minimum d'acétonitrile. Une seconde solution est préparée contenant 1 mmol de sel du ligand (Na(edtc) ou NH_4(pdtc)) dans l'acétonitrile. Les deux solutions incolores sont mélangées et un précipité orangé est rapidement formé. Le précipité formé est filtré et puis rincé à l'acétonitrile. Le composé $[Au_2(edtc)_2]_n$ peut être recristallisé par évaporation lente d'une solution de chloroforme (solution incolore).

Analyse élémentaire

$[Au_2(edtc)_2]$: $(C_{10}H_{20}N_2S_4Au_2)$ Calculé C = 17,39%; H = 2,92%; N = 4,06%; S = 18,57%

Trouvé C = 17,46%; H = 2,81%; N = 3,77%; S = 18,37%

6.3 Résultats spectroscopiques

La luminescence de beaucoup de composés d'or(I) a déjà été étudiée et une vaste gamme de propriétés ont été publiées[7,96,98]. De plus, l'influence de l'interaction aurophile sur la luminescence a aussi été observée.[99,100] Notre but est de mieux comprendre l'influence des effets structuraux, et particulièrement les interactions Au-Au, sur la luminescence.

6.3.1 Variation de la température

La diminution de la température a pour effet de réduire considérablement le processus de désactivation non-radiative, ce qui augmente l'intensité de luminescence observée. De plus, la réduction des amplitudes de vibration et une contraction des liaisons ont pour effet de réduire la largeur des bandes, d'augmenter la résolution tout en modifiant généralement légèrement l'énergie d'émission. La figure 6.3 montre que les bandes de luminescence des composés $[Au_2(edtc)_2]$ et $[Au_2(pdtc)_2]$ perdent beaucoup d'intensité avec l'augmentation de la température. À basse température, les bandes sont particulièrement étroites, avec une largeur à mi-hauteur de l'ordre de 800 cm^{-1}. Lors de la diminution de température, la luminescence effectue un déplacement bathochromique d'environ 1000 cm^{-1}. L'intensité de luminescence du composé $[Au_2(pdtc)_2]$ augmente de façon continue lors de la réduction de la température. Par contre, l'intensité de luminescence du complexe $[Au_2(edtc)_2]$ augmente rapidement entre 250 K et 50 K et diminue ensuite légèrement lorsque la température descend en bas de 50 K. Cette variation ne peut être expliquée simplement et un nouveau processus de désactivation, présent à basse température, doit être pris en compte.

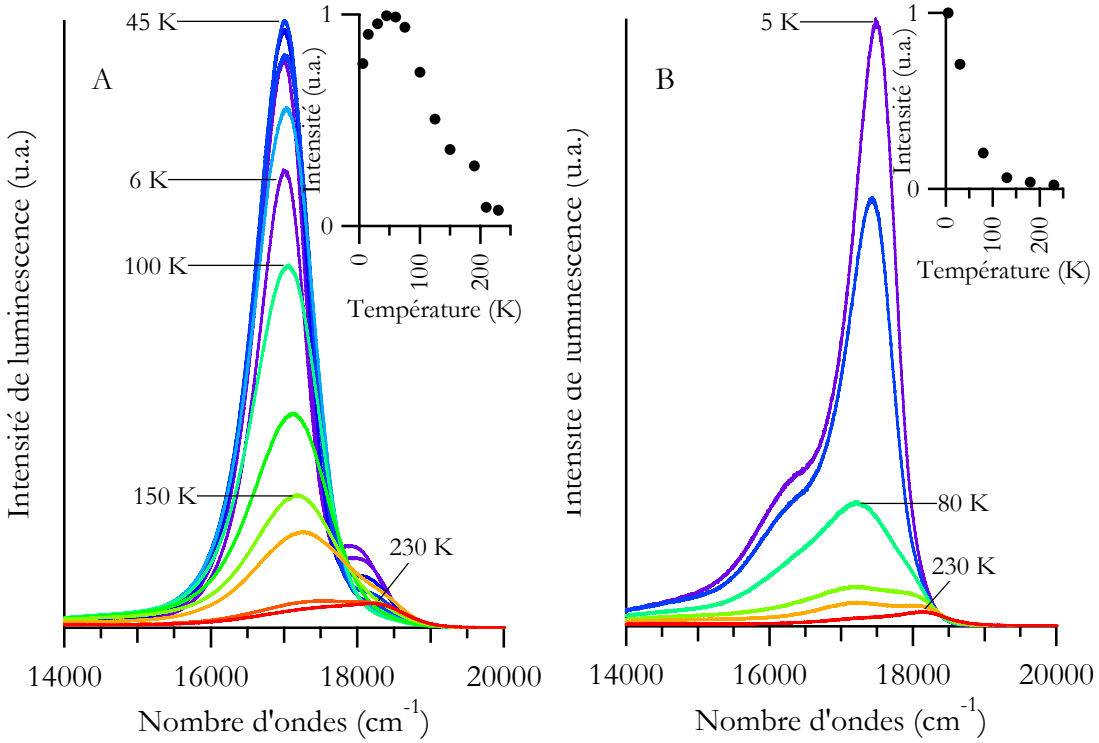


Figure 6.3 Spectres de luminescence des composés cristallins $[Au_2(edtc)_2]$ (A) et $[Au_2(pdtc)_2]$ (B) à température variable. Les graphiques en encadrés représentent l'intensité totale de ces bandes.

La figure 6.4 montre les spectres de luminescence normalisés où chaque spectre possède la même intensité. Le déplacement bathochromique observé n'est pas continu et semble s'effectuer subitement aux alentours de 200 K. À haute température, une bande à haute énergie (~18 000 cm^{-1}) disparait progressivement lors de l'abaissement de température et laisse place à une bande à énergie légèrement plus basse. Pour les deux composés, la différence d'énergie entre les deux bandes d'émission est relativement faible ($[Au_2(edtc)_2]$:~1200 cm^{-1} et $[Au_2(pdtc)_2]$:~800 cm^{-1}). Ces bandes de luminescence sont minces et présentent des largeurs à mi-hauteur très similaires d'environ ~800 cm^{-1}. Pour le complexe $[Au_2(pdtc)_2]$, la bande à basse énergie montre un léger épaulement correspondant probablement à une progression vibronique selon un mode vibrationnel d'une relativement haute fréquence d'approximativement ~1150 cm^{-1} alors que la bande à haute énergie n'en présente pas du tout. Dans le cas du composé $[Au_2(edtc)_2]$, la bande à plus haute énergie semble reprendre de l'intensité à très basse température.

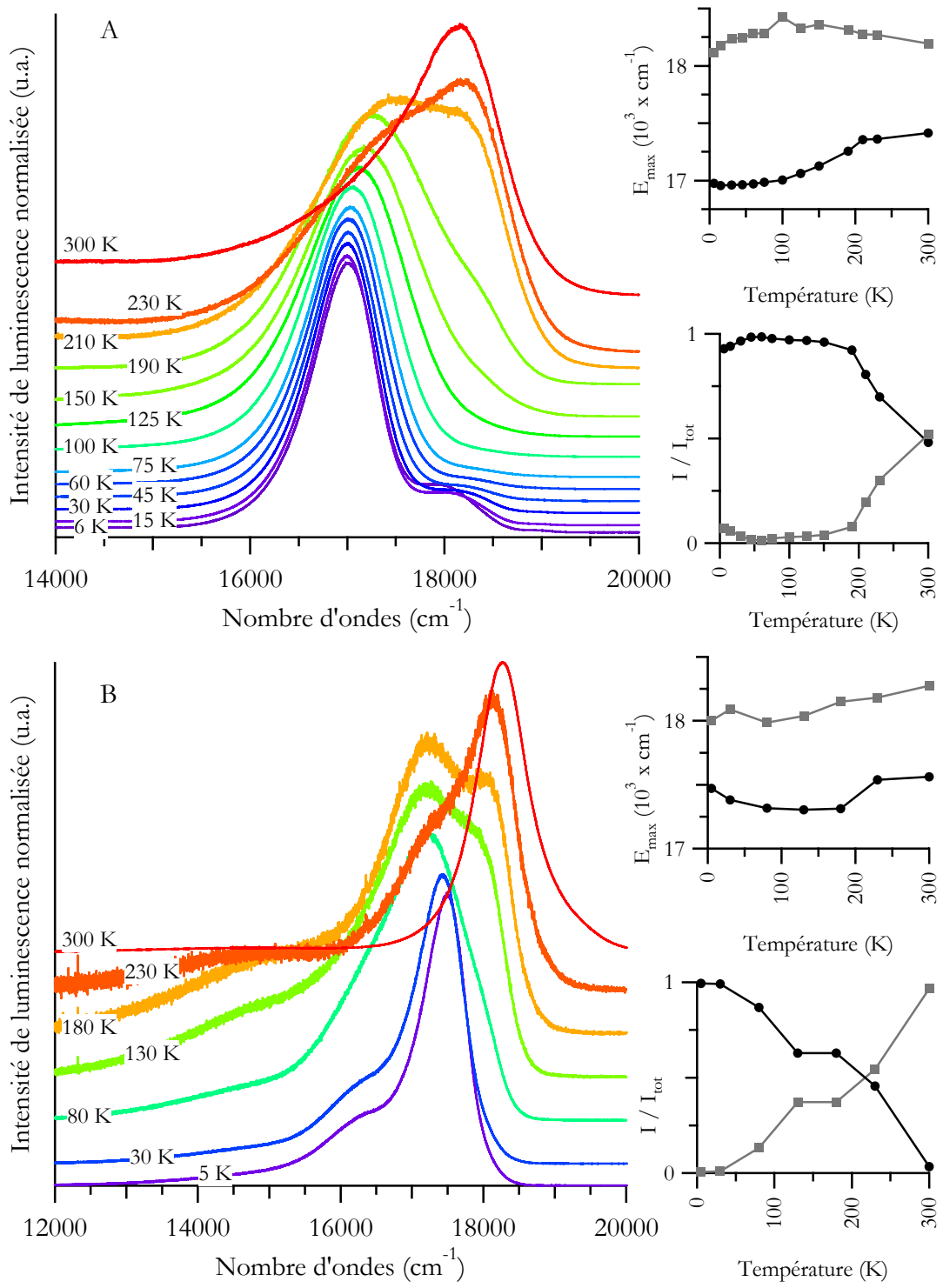


Figure 6.4 Variation de la forme des bandes de luminescence selon la température pour les composés $[Au_2(edtc)_2]$ (A) et $[Au_2(pdtc)_2]$ (B). Les valeurs de E_{max} (formes de Voigt ajustées aux spectres) et de l'intensité relative des deux composantes (haute énergie : ●; basse énergie : ■) sont en encadré.

Pour le composé $[Au_2(edtc)_2]$, une étude des durées de vie de luminescence à basse température, résultats illustrés à la figure 6.5, montre clairement que la bande apparaissant aux alentours de 18 000 cm^{-1} aux températures inférieures à 50 K et la bande de luminescence la plus intense avec un maximum à ~17 000 cm^{-1} sont deux transitions différentes. La durée de vie de la bande à basse énergie est de ~4,3 μs en moyenne et de ~500 ns pour la transition à haute énergie. Cette différence marquée indique clairement que ces deux bandes ne proviennent pas du même état émissif.

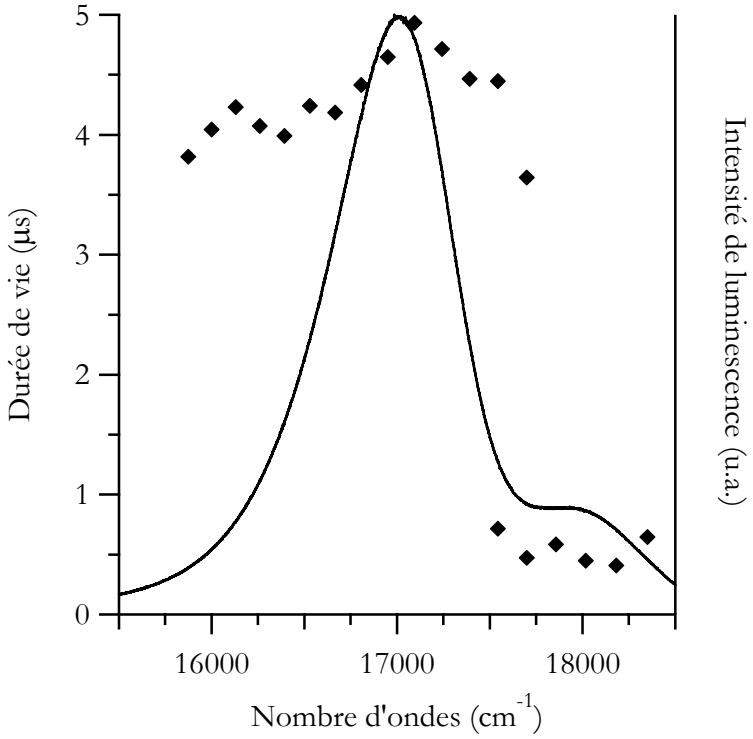


Figure 6.5 Durée de vie de luminescence à 5 K pour le composé $[Au_2(edtc)_2]$ ainsi que le spectre de luminescence obtenu à cette température.

Ces grandes modifications de la transition électronique pourraient provenir d'une transition de phase induite par la variation de la température. Afin d'étudier cette possibilité, les spectres Raman de ces composés ont été mesurés. La figure 6.6 montre qu'il n'y a pas de variation brusque des fréquences des pics Raman. La présence d'une transition de phase aurait créée une brisure nette dans la variation de certains pics des spectres vibrationnels.

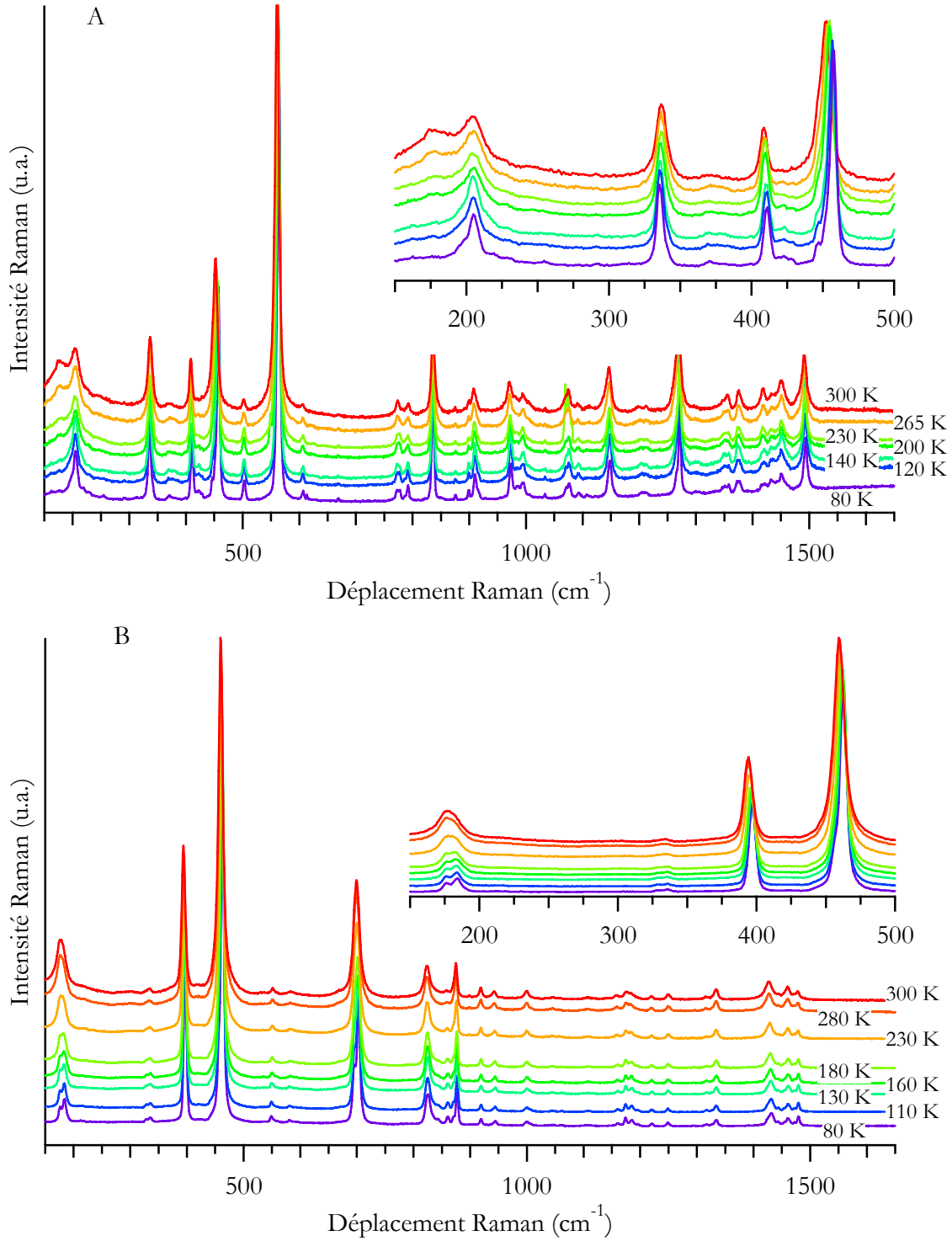


Figure 6.6 Spectroscopie Raman ($\lambda_{exc.}$ = 785 nm) des composés $[Au_2(edtc)_2]$ (A) et $[Au_2(pdtc)_2]$ (B) à différentes températures.

6.3.2 Variation de pression

L'application d'une pression sur un solide mène à une diminution des distances interatomiques. L'effet structural est grand lorsque l'interaction est faible. D'habitude, les distances intermoléculaires sont modifiées plus fortement que les longueurs de liaison. Nos systèmes sont des cas particuliers où une interaction aurophile faible est présente à l'intérieur même de la molécule (intramoléculaire) et entre les molécules (intermoléculaire).

Comme le montre la figure 6.7, l'application de pression a pour effet de grandement modifier l'énergie de luminescence ainsi que la forme du spectre de luminescence. Pour les deux composés, le spectre de luminescence traverse la plage du spectre visible, passant d'une émission verdâtre (~18 000 cm^{-1} à pression ambiante) à une émission située dans le rouge (~14 500 cm^{-1} à 40 kbar). Cette évolution de l'énergie du maximum de la bande est constante et ne s'accompagne pas de saut brusque.

Outre le déplacement bathochromique, une seconde variation notable est observée. La forme de la bande d'émission change à haute pression. À pression ambiante, celle-ci est relativement étroite (largeur à mi-hauteur ~800 cm^{-1}) mais, lors de l'application de pression, un épaulement large apparait (largeur à mi-hauteur ~2500 cm^{-1}). Dans le cas du composé $[Au_2(edtc)_2]$, cette bande large devient la bande émissive de plus forte intensité lorsque la pression dépasse 30 kbar.

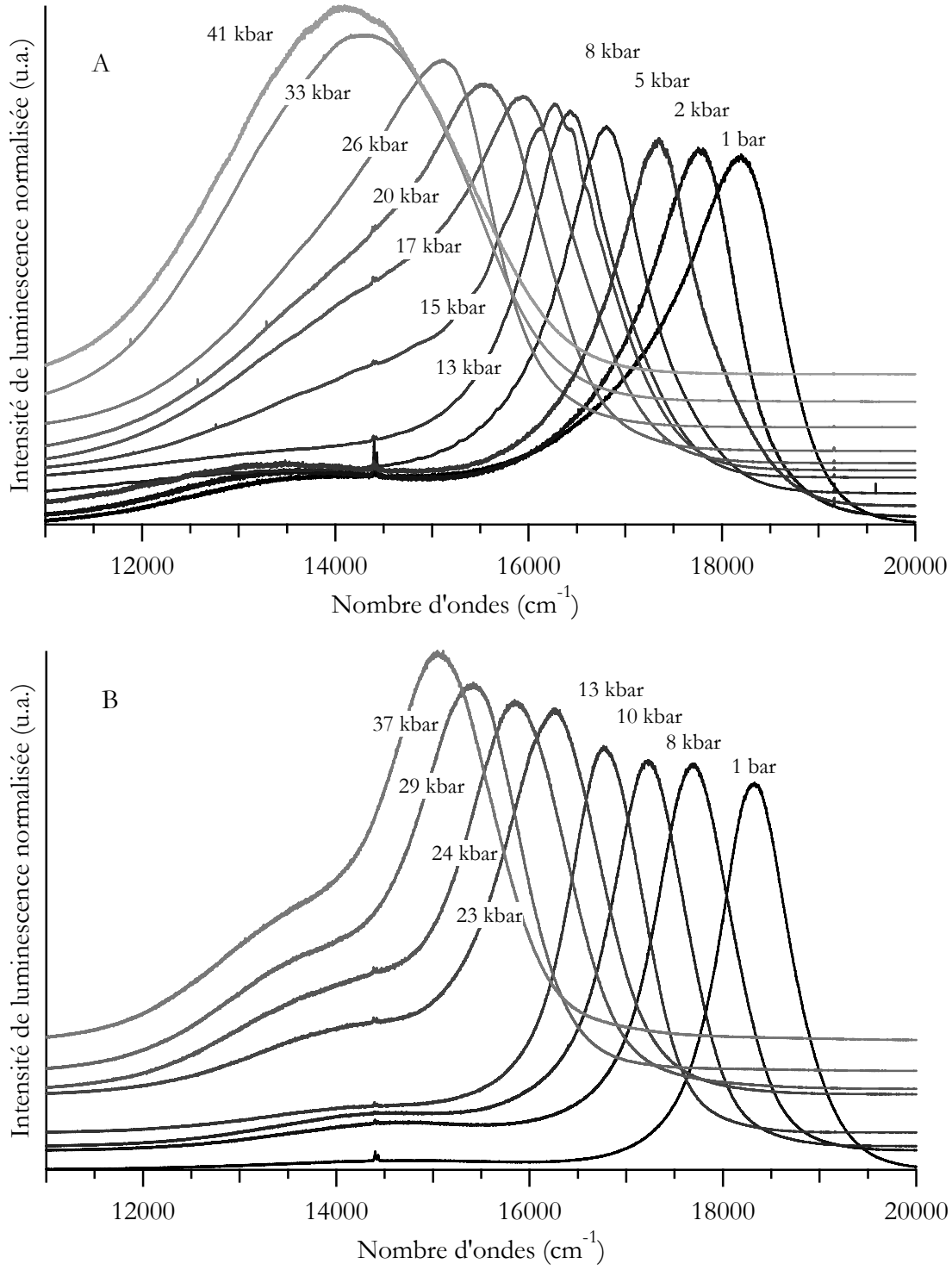


Figure 6.7 Spectres de luminescence des complexes $[Au_2(edtc)_2]$ (A) et $[Au_2(pdtc)_2]$ (B) à différentes pressions ($\lambda_{exc.}$ = 488 nm; T = 293K). Les pics fins à ~14 500 cm^{-1} proviennent de la luminescence du rubis.

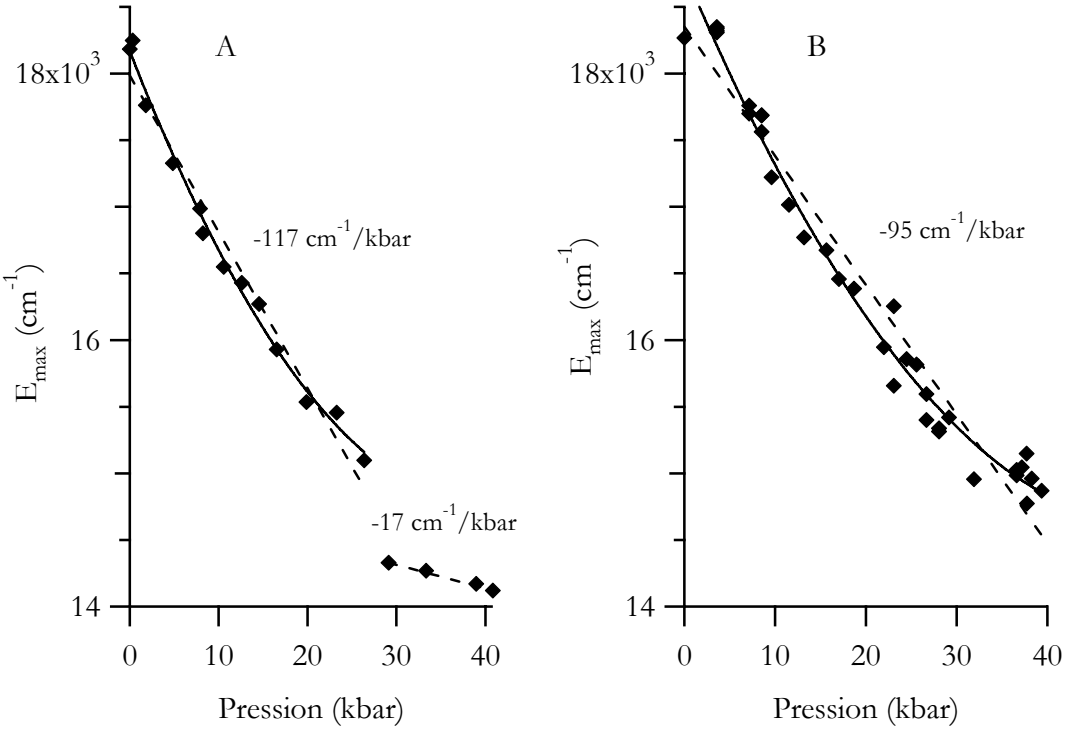


Figure 6.8 E_{max} de luminescence des composés $[Au_2(edtc)_2]$ (A) et $[Au_2(pdtc)_2]$ (B) en fonction de la pression. Les courbes en trait plein représentent le déplacement non-linéaire observé alors que les traits pointillés sont les régressions linéaires effectuées afin de déterminer leurs pentes.

Il est important de quantifier ce déplacement bathochromique. Dans les deux cas, il est considérable, -117 cm^{-1}/kbar pour $[Au_2(edtc)_2]$ et -95 cm^{-1}/kbar pour $[Au_2(pdtc)_2]$. Ces déplacements sont du même ordre de grandeur que ceux observés pour les composés $M[Au(CN)_2]$ (où $M = Na^+, K^+, Cs^+$), qui présentent des déplacements bathochromiques se situant entre -120 et -200 cm^{-1}/kbar.[6] La variation de E_{max} illustrée à la figure 6.8 n'est pas parfaitement linéaire car le déplacement bathochromique diminue avec la pression. Pour le composé $[Au_2(edtc)_2]$, il a été possible de déterminer la variation de E_{max} pour la bande large qui domine le spectre à haute pression. Son déplacement de -17 cm^{-1}/kbar est inférieur de presque un ordre de grandeur à ceux des bandes minces observées entre la pression ambiante et 20 kbar.

Cette bande large, déjà apparente aux alentours de 15 kbar pour les deux composés, pourrait provenir d'une transition de phase. Afin de vérifier cette possibilité, les spectres Raman ont été mesurés à différentes pressions. Ces spectres, montrés à la figure 6.9, ne montrent pas de variation brusque du déplacement des bandes et donc, aucune transition de phase n'est observée sur la gamme de pression étudiée.

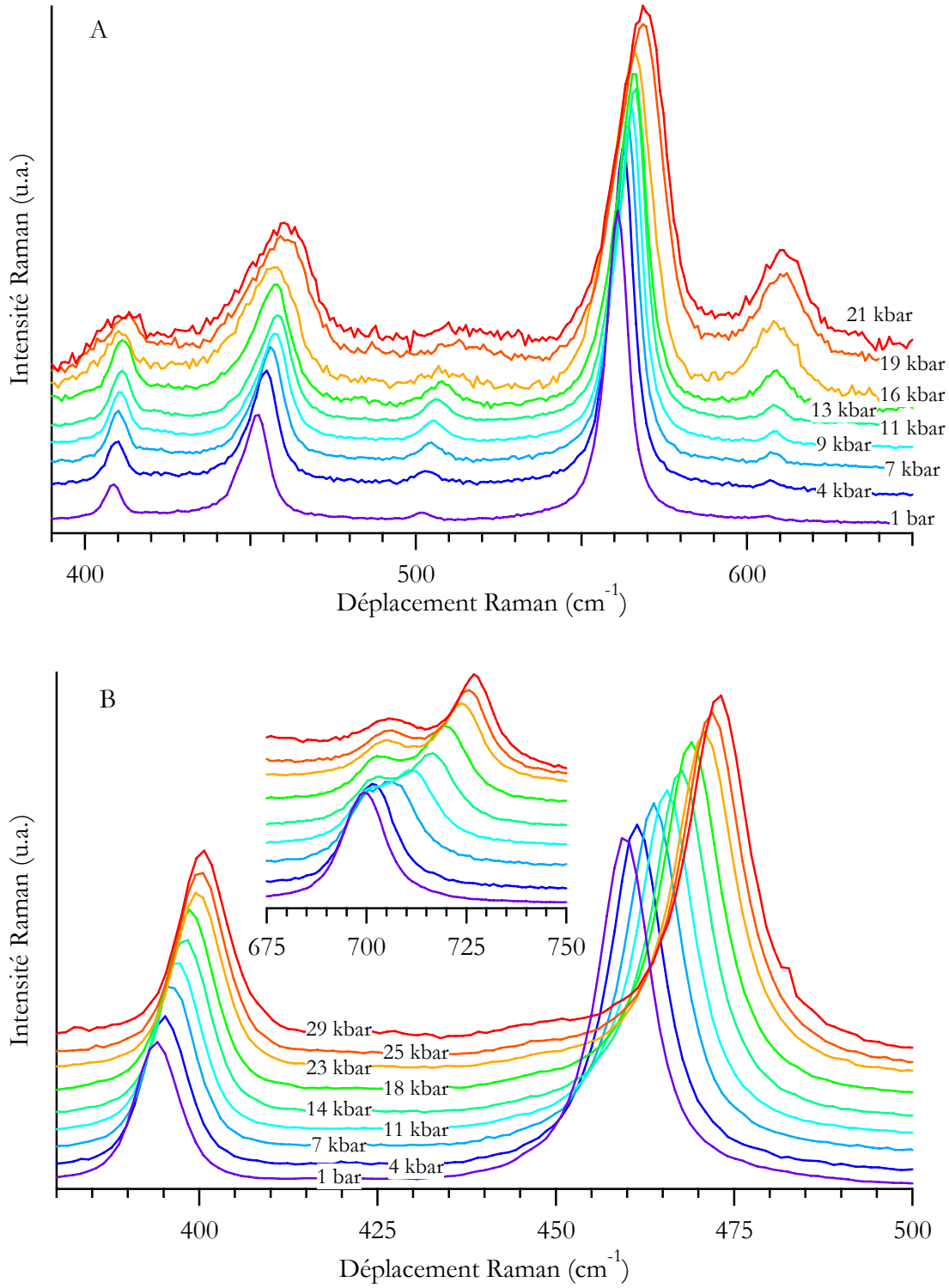


Figure 6.9 Spectres Raman ($\lambda_{exc.}$ = 785 nm; T = 293K) des composés $[Au_2(edtc)_2]$ (A) et $[Au_2(pdtc)_2]$ (B) à différentes pressions. L'encadré montre un pic se dédoublant avec la pression.

Habituellement, les fréquences des différents modes vibrationnels augmentent avec la pression. Les variations observées sont de l'ordre de 0 à 1 cm^{-1}/kbar. Ces différents déplacements permettent parfois de séparer des pics qui sont masqués à pression ambiante. Malgré l'élargissement des pics, une intensité relative de ces derniers peut être mesurée. Celle-ci reste approximativement constante pour tous les modes vibrationnels du composé $[Au_2(pdtc)_2]$. Pour le composé $[Au_2(edtc)_2]$ l'intensité relative du pic à ~610 cm^{-1} augmente beaucoup plus que les autres, tel qu'illustré à la figure 6.9a.

6.3.3 Spectroscopie d'absorption

L'étude de luminescence peut être conjuguée à une étude d'absorption. Les états excités des composés d'or(I) sont grandement affectés par les interactions aurophiles.[99,100] Ces interactions peuvent être présentes en solution, mais c'est principalement à l'état solide qu'elles sont importantes.

La figure 6.10 montre que le spectre d'absorption à l'état solide du composé $[Au_2(edtc)_2]$ correspond bien à la luminescence de ce dernier. Les bandes de luminescence et d'absorption ont des énergies similaires. De plus, la forme des bandes est symétrique. Le spectre d'absorption effectué sur le monocristal permet même d'observer une transition à plus basse énergie correspondant à l'épaulement constaté à la température de la pièce. La bande d'absorption du complexe $[Au_2(pdtc)_2]$ correspond approximativement à l'image miroir de la bande de luminescence à basse température. Étant donné la largeur relative de la bande d'absorption, elle pourrait provenir de transitions vers les deux états émissifs (basse température et température pièce).

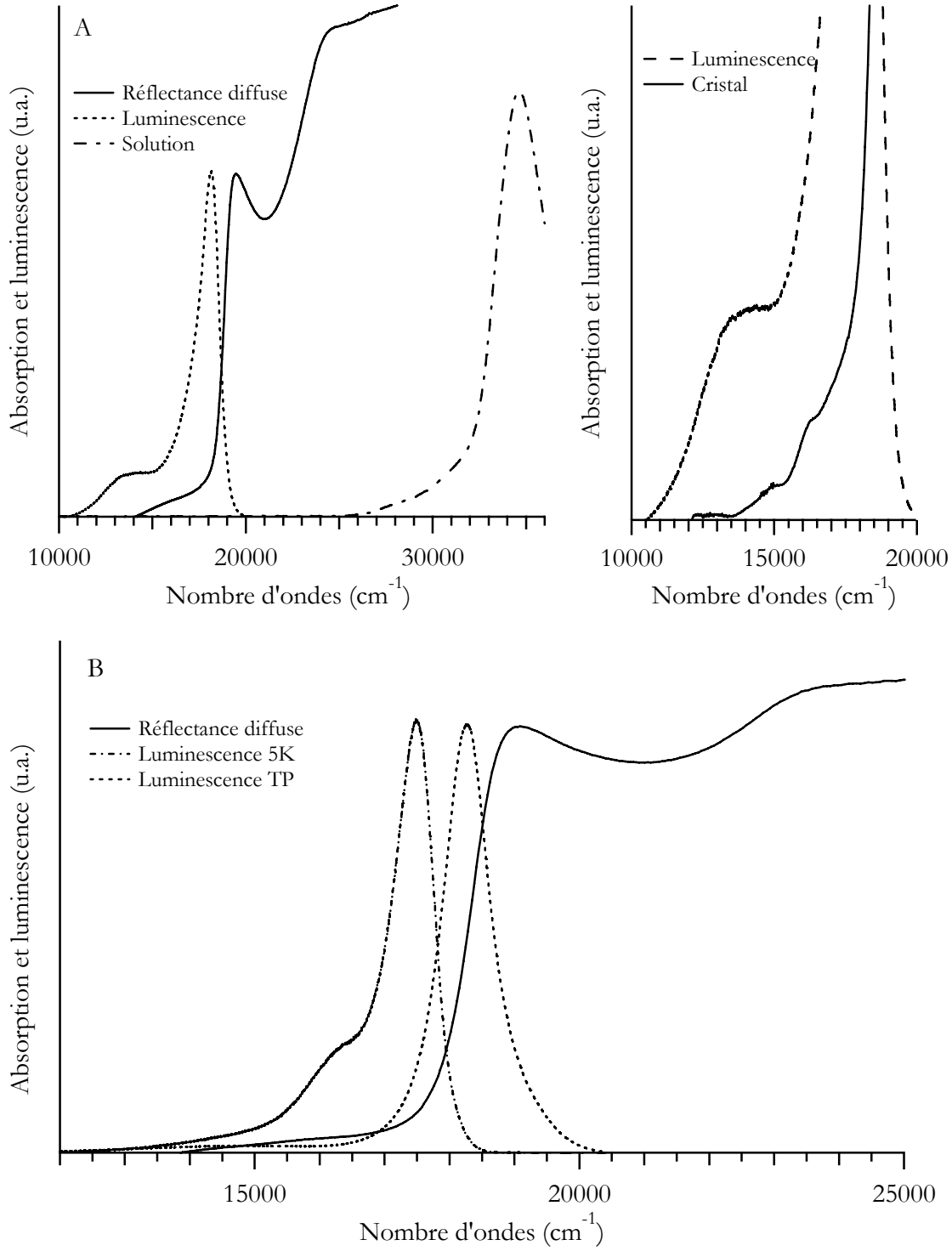


Figure 6.10 Spectres d'absorption et de luminescence des complexes $[Au_2(edtc)_2]$ (A) et $[Au_2(pdtc)_2]$ (B)

6.4 Calculs théoriques

Différents calculs DFT ont été effectués afin de mieux comprendre la nature des états électroniques de ces matériaux ainsi que pour analyser leurs spectres vibrationnels. Les fonctionnelles de densité utilisées sont B3LYP et PBEPBE alors que les bases furent Lanl2dz et SDD offertes par le programme Gaussian98.[30] Ces bases sont des pseudo-potentiels permettant de tenir compte de certains effets relativistes. L'option TD-DFT fut utilisée pour déterminer l'énergie des états excités.

6.4.1 Étude structurale et vibrationnelle

Les modèles utilisés sont plus simples que la structure déterminée par cristallographie. Une première approximation est l'élimination de la polymérisation via l'interaction aurophile. Afin de conserver un nombre de paramètres acceptables, l'étude fut effectuée sur des dimères sans interaction interdimères et sur des tétramères (deux dimères). Une seconde approximation est l'angle Au-Au-Au. Afin de conserver une relativement haute symétrie, cet angle a été fixé à 180º, même si la structure expérimentale montre que l'angle Au-Au-Au est de 174º.

Comme le montre le tableau 6.1, les motifs structuraux obtenus par l'optimisation de géométrie sont relativement proches de la structure cristallographique du composé $[Au_2(edtc)_2]$.

Tableau 6.1 Paramètres géométriques des structures optimisées de tétramères (fonctionnelle : PBEPBE; base : Lanl2dz)

	$[Au_2(edtc)_2]_2$		$[Au_2(pdtc)_2]_2$
Motifs structuraux	Calculs	Cristallographie[a]	Calculs
Au-Au intradimère (Å)	2,847	2,782 (1)	2,857
Au-Au interdimère (Å)	2,952	3,004 (1)	2,964
Au-S (Å)	2,433	2,293 (3)	2,440
C=S (Å)	1,801	1,72 (1)	1,797
S-Au-Au-S (deg.)	34,7	-	32,8

a : Composé $[Au_2(edtc)_2]_n$ Référence 94

Une attribution des modes vibrationnels de ce type de composé peut être compliquée. Les calculs DFT ont été utilisés afin de déterminer la nature des pics Raman observés. Ces calculs ont été effectués sur un seul dimère. Cette approximation peut affecter les fréquences et les intensités calculées, en particulier pour les vibrations reliées aux centres métalliques. L'attribution effectuée de certains pics Raman de la figure 6.6 est montrée au tableau 6.2.

Tableau 6.2 Assignation des modes vibrationnels à l'aide de calculs DFT (fonctionnelle : PBEPBE; base : Lanl2dz).

Mode vibrationnel	$[Au_2(edtc)_2]$		$[Au_2(pdtc)_2]$	
	calculé	observé	calculé	observé
ν_{Au-Au}	108	-	103	-
ν_{Au-S}	177	203	154	177
$\nu_{S=C=S} + \nu_{Au-S}$	377	408	365	394
$\nu_{C=S} + \nu_{S-Au-S}$	393	452	423	459
ν_{dtc}	585	606	-	-

La fréquence de la vibration d'étirement Au-Au est en dessous de la limite expérimentale. Les différents modes impliquent beaucoup d'atomes et les indices du tableau 4.1 sont

simplifiés. Selon ces calculs, le pic Raman augmentant en intensité lors de l'étude sous pression, montré à la figure 4.9a, correspond à une déformation hors-plan centrée sur le motif S_2CN des ligands dithiocarbamates.

6.4.2 Étude TD-DFT

La nature même des transitions électroniques est complexe à déterminer. Les calculs théoriques peuvent aider à définir certaines caractéristiques particulières des états excités. Une première caractéristique intéressante se découvre par l'étude des orbitales et des configurations électroniques impliquées dans les transitions.

Comme le montre la figure 6.11, l'orbitale HOMO semble présenter un fort caractère σ^*_{Au-Au} et σ^*_{M-L}. Elle correspond aux orbitales $d_{x^2-y^2}$ des différents centres métalliques interagissant de façon anti-liante l'une avec l'autre. L'orbitale LUMO, tant qu'à elle, correspond à un mélange des orbitales 6s et des orbitales 5d des centres métalliques. La nature de l'interaction Au-Au est différente d'une liaison à l'autre. Alors que l'orbitale présente un caractère anti-liant au niveau de l'interaction aurophile intradimère, elle présente un caractère liant au niveau de la liaison Au-Au interdimère. À plus haute énergie, une seconde orbitale ayant une forte densité au niveau de l'interaction Au-Au est présente. Elle présente un caractère inverse de la première, soit liante intradimère et non-liante ou anti-liante au niveau de l'interaction interdimère. La transition électronique entre l'orbitale HOMO et ces dernières peut être considérée comme une transition centrée sur les métaux (MC). La transition vers l'orbitale LUMO renforcera principalement la liaison intermoléculaire et sera donc nommée $MC_{interdimère}$. La transition vers l'autre orbitale favorisera l'interaction Au-Au intradimère et sera nommée $MC_{intradimère}$.

L'ordre énergétique de ces deux orbitales est particulier. Un modèle simple prévoit que l'orbitale présentant le plus de caractère liant doit être à plus basse énergie. Pourtant, dans le cas présent, l'orbitale à plus basse énergie présente deux interactions anti-liantes et une interaction liante comparativement à la seconde, qui présente deux interactions liantes. Outre la nature des interactions Au-Au, une seconde différence est notable. Vu la parité des

orbitales centrées sur les atomes d'or(I) du dimère, la délocalisation sur les ligands pontants ne se fait pas par les mêmes orbitales des diéthyldithiocarbamate. La nature de cette délocalisation affecte l'énergie de l'orbitale moléculaire et peut expliquer l'inversion énergétique observée. À la même énergie que les différentes orbitales inoccupées discutées précédemment, se trouvent des orbitales localisée en majeure partie sur les ligands. Une transition électronique entre l'orbitale HOMO et ces dernières est un transfert de charge métal-ligand (MLCT).

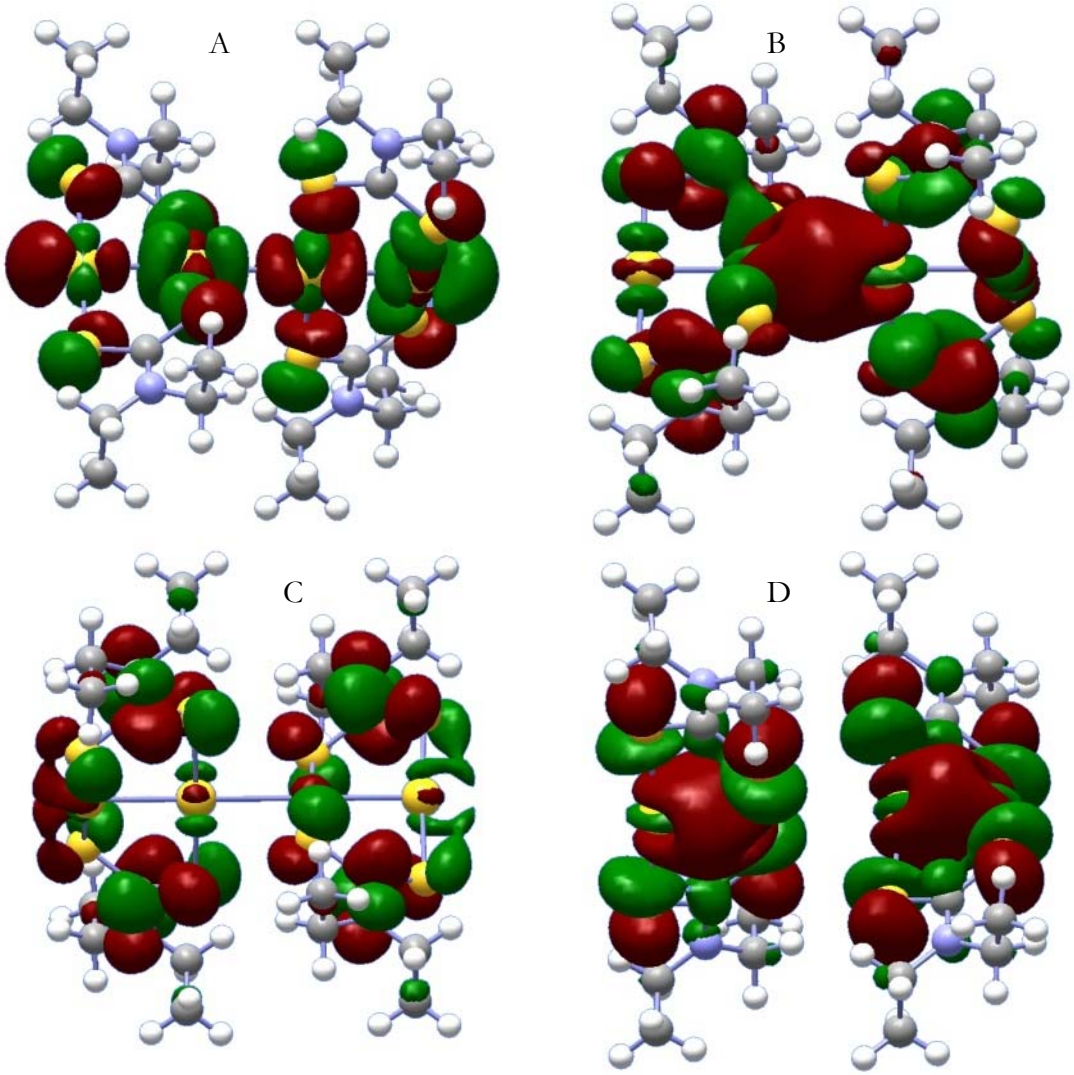


Figure 6.11 Orbitales moléculaires obtenues des calculs DFT (fonctionnelle : PBEPBE; base : Lanl2dz). (A) Orbitale HOMO, (B) orbitale LUMO de caractère $\sigma^*_{intra}\sigma_{inter}$, (C) orbitale LUMO centrée sur le ligand et (D) orbitale LUMO de caractère $\sigma_{intra}\sigma^*_{inter}$. L'enveloppe correspond à une valeur d'isodensité électronique de 0,02 unité atomique.

Toutes déformations peuvent être modélisées comme étant des combinaisons de déformations le long de modes normaux. Comme expliqué précédemment, la pression induit une déformation le long des liaisons faibles amenant une diminution du volume de la maille cristalline et donc des molécules. Vu ces caractéristiques, la variation de pression a été modélisée à l'aide de déformations le long des modes normaux de symétrie a_1 correspondant aux étirements Au-Au. Une déformation selon un mode non totalement symétrique amène peu ou pas de variation du volume de la molécule. La figure 6.12 montre ces deux modes. Le mode calculé à 117 cm^{-1} correspond à une forte contraction des liaisons intradimère et une dilatation de la liaison interdimère alors que pour le mode à 38 cm^{-1}, toute les liaisons Au-Au se contractent ensemble. Pour ce dernier mode, la variation de la distance Au-Au interdimère est plus importante que pour la liaison Au-Au intradimère. La pression amène une contraction de ces modes et la distance entre les deux atomes d'or aux extrémités de la chaîne Au-Au-Au-Au peut être considérée comme étant une représentation qualitative de la pression.

Figure 6.12 Modes normaux d'étirement Au-Au de symétrie a_1. Le mode à 38 cm^{-1} (A) et le mode à 117 cm^{-1} (B).

La variation énergétique des états est montrée à la figure 6.13. La contraction selon le mode à 38 cm^{-1} amène l'abaissement de l'énergie des états MLCT et de l'état $MC_{interdimère}$, mais une augmentation de l'énergie de l'état $MC_{intradimère}$. Pour la déformation selon le mode à 117 cm^{-1} tous les états baissent en énergie, particulièrement l'état $MC_{intradimère}$. La pression n'est pas spécifique à un mode vibrationnel. L'effet de celle-ci sur l'énergie de l'état $MC_{intradimère}$ provient d'une contribution de ces deux déformations ainsi que de modes non étudiés et peut donc être considéré comme globalement bathochromique vu l'amplitude de la variation induite par la déformation à 117cm^{-1}.

Vu les différentes approximations utilisées, les observations effectuées doivent être considérées comme qualitatives. Malgré tout, les déplacements bathochromiques décrits ici correspondent bien à ce qui a été observé en luminescence.

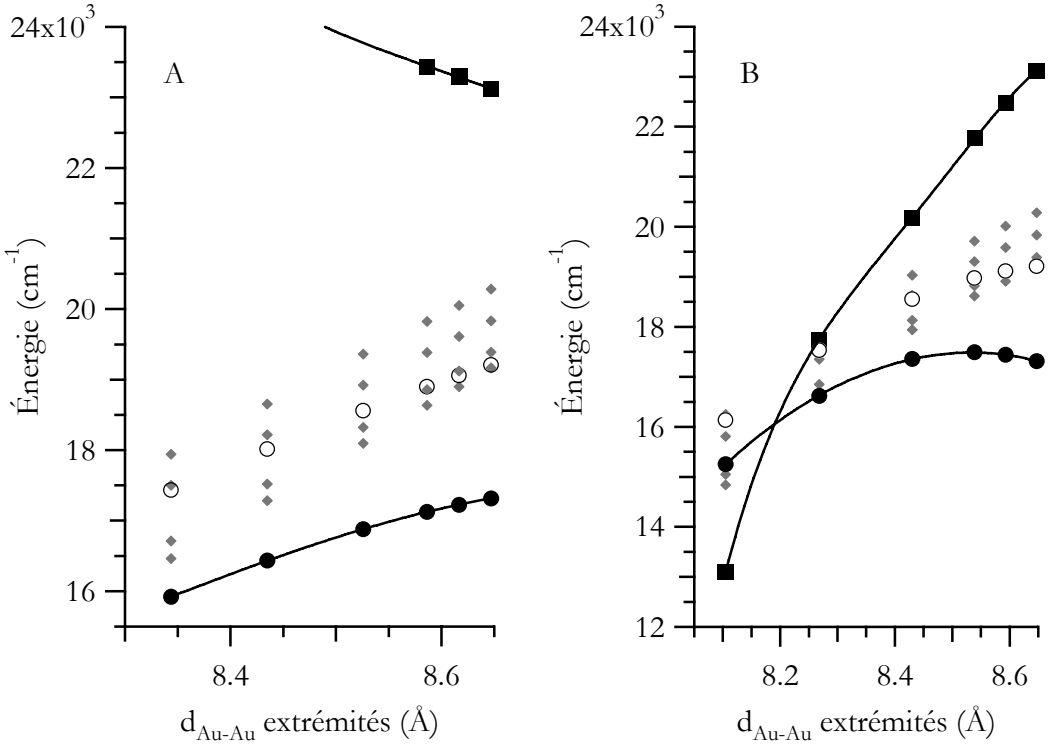


Figure 6.13 Évolution des énergies des états excités de la molécule $[Au_2(edtc)_2]_2$ lors de la distorsion le long du mode vibrationnel à 38 cm^{-1} (A) et 117 cm^{-1} (B). Les symboles ● ($^3\Gamma$) et ○ ($^1\Gamma$) correspondent aux états excités provenant de la transition centrée sur les métaux $MC_{interdière}$. Le ■ représente l'état triplet provenant de la transition $MC_{intradière}$. Les ◆ correspondent à différents états singulet et triplet provenant de transitions MLCT.

Cette étude peut être étendue afin de visualiser les puits d'énergie potentielle selon ces mêmes coordonnées normales. La géométrie d'équilibre des états excités peut être déterminée à partir des puits montrés à la figure 6.14. À l'état fondamental, la distance Au-Au intramoléculaire d'équilibre est de 2,847 Å et la distance entre les deux atomes d'or aux extrémités de la chaîne Au-Au-Au-Au est de 8,647 Å. Tel que montré au tableau 6.3, le sens de la déformation des états excités centrés sur les métaux ne se suivent pas. Selon la coordonnée normale à 38 cm^{-1}, l'excitation vers l'état $MC_{interdimère}$ favorise une contraction de la chaîne Au-Au-Au-Au alors que la transition vers l'état $MC_{intradimère}$ implique une dilatation de cette même chaîne. Par contre, l'étude de la déformation selon la coordonnée normale à

117 cm^{-1} montre que l'excitation vers l'état $MC_{interdimère}$ amène une légère dilatation alors qu'une transition vers l'état $MC_{intradimère}$ favorise une contraction.

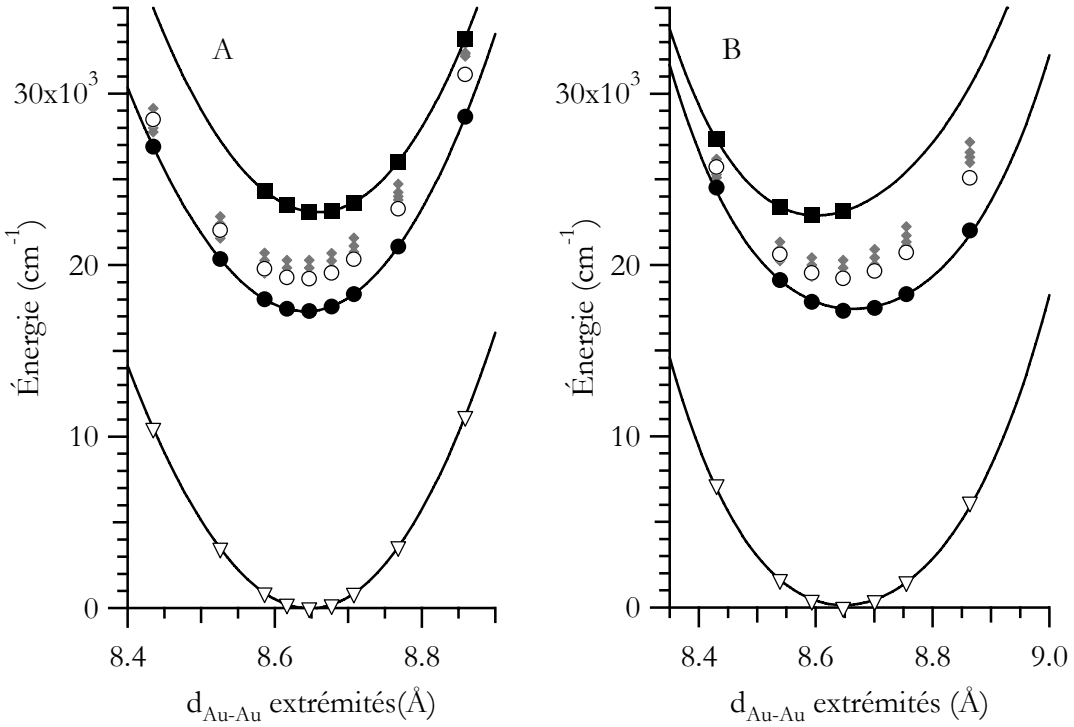


Figure 6.14 Puits d'énergie potentielle des différents états du composé $[Au_2(edtc)_2]_2$. Selon les modes normaux à 38 cm^{-1} (A) et 117 cm^{-1} (B) La signification des symboles est décrite à la figure 6.13.

Tableau 6.3 Distance entre les deux atomes d'or des extrémités de la chaîne Au-Au-Au-Au à l'équilibre

Modes	38 cm^{-1}	117 cm^{-1}
État fondamental	8,647 Å	8,647 Å
$MC_{interdimère}$	8,642 Å	8,664 Å
$MC_{intradimère}$	8,660 Å	8,607 Å

6.5 Discussion

Dans ce chapitre, différents phénomènes électroniques ont été observés. La variation de la température a pour effet de moduler la luminescence selon deux transitions différentes. La pression induit un important déplacement bathochromique ainsi qu'une variation de la forme de la bande de luminescence. Ces deux caractéristiques seront expliquées ici.

6.5.1 Déplacement bathochromique

Il est important de décrire les états impliqués dans les transitions observées. Pour ce faire, le diagramme d'orbitales moléculaires, montré à la figure 6.15, est très utile. Si les interactions aurophiles sont ignorées, le complexe formé est de géométrie linéaire ayant deux ligands donneur σ et donneur π. Les ligands dithiocarbamate présentent une asymétrie de l'interaction π qui ne sera pas développé ici. La configuration des orbitales d montre que, pour un complexe de configuration électronique d^{10}, le caractère de l'orbitale HOMO est σ^*_{M-L} alors que l'orbitale LUMO correspond à l'orbitale 6s vide et son caractère d'interaction métal-ligand est anti-liant selon les calculs DFT. Lors de l'interaction entre deux centres métalliques, les deux orbitales $d_{x^2-y^2}$ (précédemment HOMO) interagissent afin de donner aux dimères une orbitale HOMO ayant comme caractère $\sigma^*_{M-M}\sigma^*_{M-L}$ alors que la nouvelle orbitale LUMO présente un caractère $\sigma_{M-M}\sigma^*_{M-L}$. Il est important de noter que ces caractères ne changent pas avec l'angle d'interaction.

Vu la nature σ^*_{M-M} de l'orbitale HOMO et la nature σ_{M-M} de l'orbitale LUMO, nous pouvons prédire que l'état excité provenant de la promotion d'un électron entre ces deux orbitales doit présenter une interaction métal-métal plus importante. Cette information est primordiale dans la compréhension des phénomènes spectroscopiques observés, le déplacement bathochromique en particulier.

Lors de la compression, les liaisons les plus faibles sont favorablement comprimées et dans nos complexes, la liaison Au-Au est la liaison chimique la plus faible. Puisque l'orbitale

HOMO a un caractère σ^*_{M-M}, elle augmentera en énergie lorsque l'interaction entre les centres métalliques augmente. Différemment, l'énergie de l'orbitale LUMO diminuera puisque le caractère de cette dernière est σ_{M-M}. Le résultat est la réduction de l'écart HOMO-LUMO lors de la compression. Ceci entraine une diminution de l'énergie du premier état excité, et donc de la transition électronique correspondante.

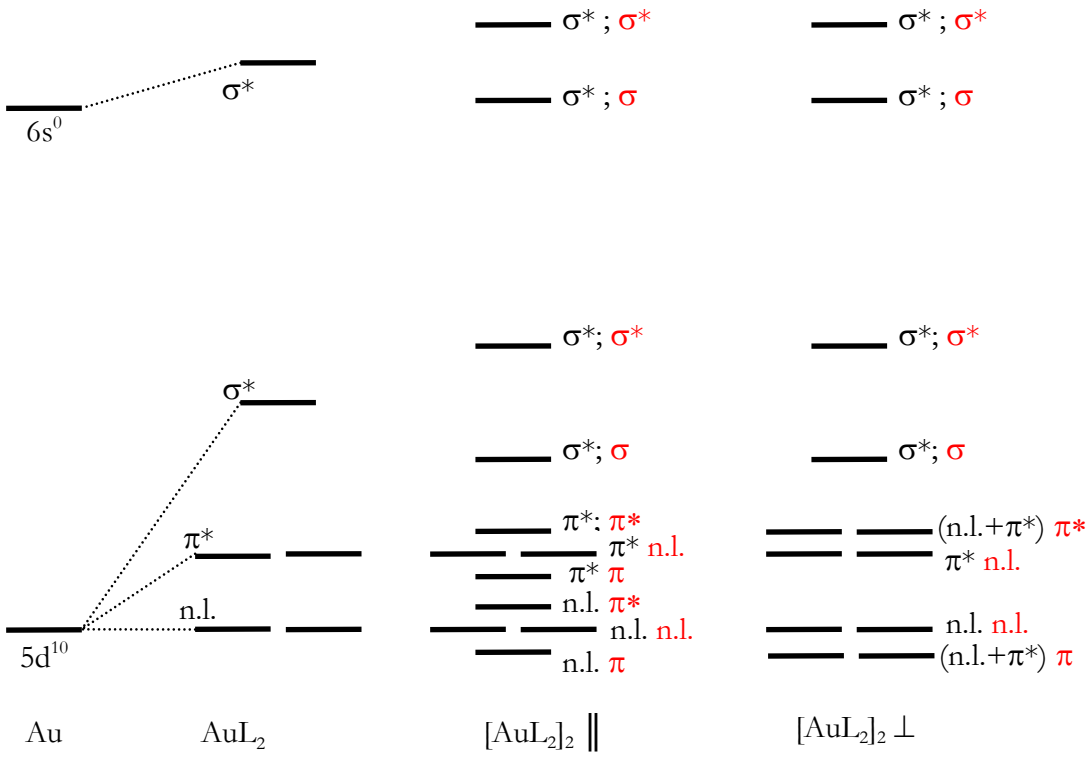


Figure 6.15 Diagramme d'orbitales moléculaires de complexes d'or(I) ainsi que de dimères de conformation périplanaire et orthogonale. La nature de l'interaction métal-ligand est écrite en noir alors que le caractère métal-métal est écrit en rouge.

Ce modèle simple n'explique pas la présence des différents états émissifs ainsi que l'élargissement de la bande d'émission.

6.5.2 Les différents états émissifs.

Alors que la nature de l'orbitale HOMO est relativement simple, la nature même des différentes orbitales LUMO est plus complexe. Les calculs DFT ont montré que ces dernières sont influencées par la nature du ligand dithiocarbamate pontant. Dans ces composés polymériques, une orbitales ayant un caractère $\sigma^*_{intradimère}\sigma_{interdimère}$ est stabilisée par l'interaction avec une orbitale du ligand respectant le caractère $\sigma^*_{intradimère}$. C'est cette dernière qui est la LUMO calculée. Une autre orbitale proche en énergie présente un caractère $\sigma_{intradimère}\sigma^*_{interdimère}$. La transition d'un électron de l'orbitale HOMO de caractère $\sigma^*_{intradimère}\sigma^*_{interdimère}$ vers l'une ou l'autre de ces orbitales forment deux états excités qui présentent une interaction métal-métal globalement plus forte qu'à l'état fondamental. Dans l'un des cas, c'est la liaison intradimère qui est favorisée alors que c'est la liaison interdimère qui est plus stabilisée. Comme montré à la figure 6.16, le sens de la déformation des deux états excités ainsi formés est différent selon le mode normal Au-Au⋯Au-Au antisymétrique. Ce décalage a pour effet de créer deux états excités potentiellement émissifs.

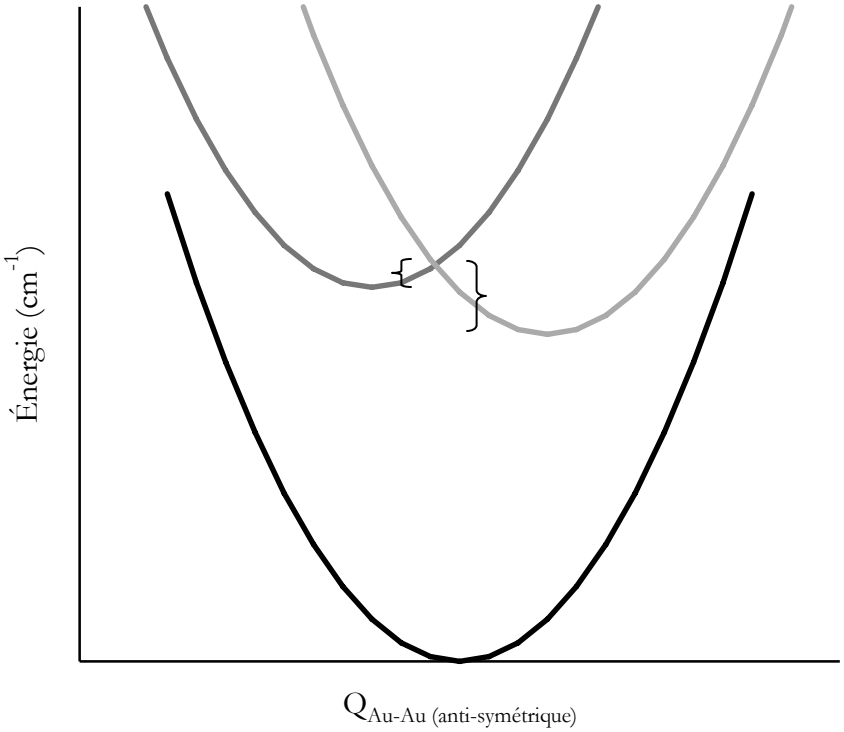


Figure 6.16 Diagramme de l'état électroniques fondamental et des états émissifs. Les énergies d'activation de la transition entre les états émissifs sont représentées par les accolades.

Dans le cas du complexe $[Au_2(edtc)_2]$, l'émission à partir des deux états est observée à très basse température. La faible barrière énergétique entre les deux états prévient l'excitation de changer d'état. Lorsque la température augmente (~50 K), la faible barrière énergétique peut être franchie par le peuplement de niveaux vibrationnels. Le processus de désactivation de l'état excité de plus haute énergie vers l'état excité à plus basse énergie est alors permis, ce qui amène la disparition progressive de la bande d'émission provenant de l'état excité à plus haute énergie. Au fur et à mesure que la température continue à augmenter, deux processus interviennent : la désactivation non-radiative des différents états excités et la rééquilibration de la population de ces deux états. Comme il a déjà été observé, les durées de vie des deux transitions sont légèrement différentes. La transition à plus haute énergie est plus rapide que celle à basse énergie. Vu sa courte durée de vie, la transition à plus haute énergie est moins affectée par le phénomène de désactivation non-radiative. Ceci explique la réapparition de cette bande à haute température. Elle devient même majoritaire à la température de la pièce. Pour le composé $[Au_2(pdtc)_2]$, seul le phénomène de réapparition

de la bande à haute énergie est observable. Ceci provient du plus faible écart énergétique entre les deux états excités (~700 cm^{-1} vs. 1100 cm^{-1} pour $[Au_2(edtc)_2]$) favorisant la rééquilibration thermique.

6.5.3 Largeur de la bande

La largeur d'une bande de luminescence provient des changements structuraux entre l'état fondamental et l'état excité émissif. Selon le modèle simple impliquant une transition centrée sur les métaux, seul les modes normaux provenant de l'interaction aurophile et de l'interaction métal-ligand devraient être affectés par la transition. La fréquence vibrationnelle de l'étirement Au-Au est de l'ordre de 100 cm^{-1} et les fréquences des différents modes Au-S sont aussi relativement basses. Une distorsion de l'état excité selon ces modes mène à la formation d'une bande mince. Ce modèle simple répond à la bande mince qui est observée ici mais pas pour plusieurs spectres de luminescence rapportés[85,86] présentant de larges bandes qui doivent impliquer des modes vibrationnels du ligand.

L'élargissement de la bande à haute pression peut provenir de différents phénomènes. Le premier implique l'augmentation du décalage selon les modes normaux à faibles fréquences et le second est la déformation selon un mode à haute fréquence qui ne présentait pas de décalage à pression ambiante.

La pression externe a pour conséquence de raccourcir, et donc de renforcer, les liaisons les plus faibles. L'excitation d'un électron d'une orbitale de caractère σ^*_{M-M} vers une orbitale de caractère σ_{M-M} a pour effet de renforcer cette liaison. Tel qu'illustré à la figure 6.17, l'état excité, ayant une liaison Au-Au plus forte, sera moins affecté par la pression que l'état fondamental. La déformation selon la coordonnée normale Au-Au a donc tendance à diminuer au lieu d'augmenter. Cette diminution a pour conséquence de réduire la largeur de la bande d'émission. Ce comportement ne correspond pas au phénomène observé et le modèle est donc trop simple.

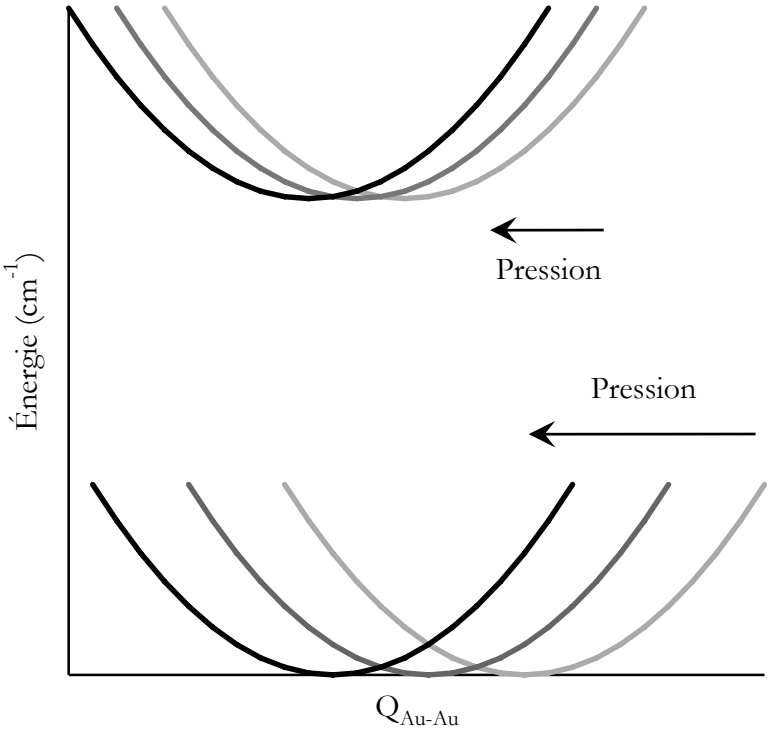


Figure 6.17 Effet de la pression sur la distorsion entre deux états selon le mode vibrationnel d'étirement Au-Au.

Le modèle proposant une nouvelle distorsion selon un mode vibrationnel non décalé à pression ambiante a l'avantage d'expliquer l'élargissement de la bande d'émission. Par contre, la provenance de cet effet est plus difficile à expliquer et implique une distorsion selon des modes normaux centrés sur les ligands. Les spectres Raman ne montrent pas de transition de phase induite par la pression et les spectres d'émission montrent l'apparition d'une bande large à haute pression, l'effet doit donc provenir d'une modification des états excités. Cette déformation pourrait même impliquer la formation d'excimères via l'interaction entre les différentes chaînes polymériques amenée par la pression. Les spectres Raman étudiés en fonction de la pression donnent de précieux renseignement sur les modes normaux décalés. Tel qu'illustré à la figure 4.9a, pour le composé $[Au_2(edtc)_2]$, l'intensité du mode vibrationnel à ~610 cm^{-1} augmente beaucoup avec la pression. Cette évolution provient d'un phénomène de Raman de résonance[9,101] induit par la pression. Comme le démontre la figure 6.18, lorsque la pression augmente, l'énergie des états excités diminue. Lorsque l'énergie de la bande d'absorption s'approche de celle du laser d'excitation, l'intensité Raman des modes normaux décalés à l'état excité augmente. Le mode normal à

~610 cm^{-1} correspond à une vibration centrée sur le ligand (déformation hors-plan du motif S_2CN).

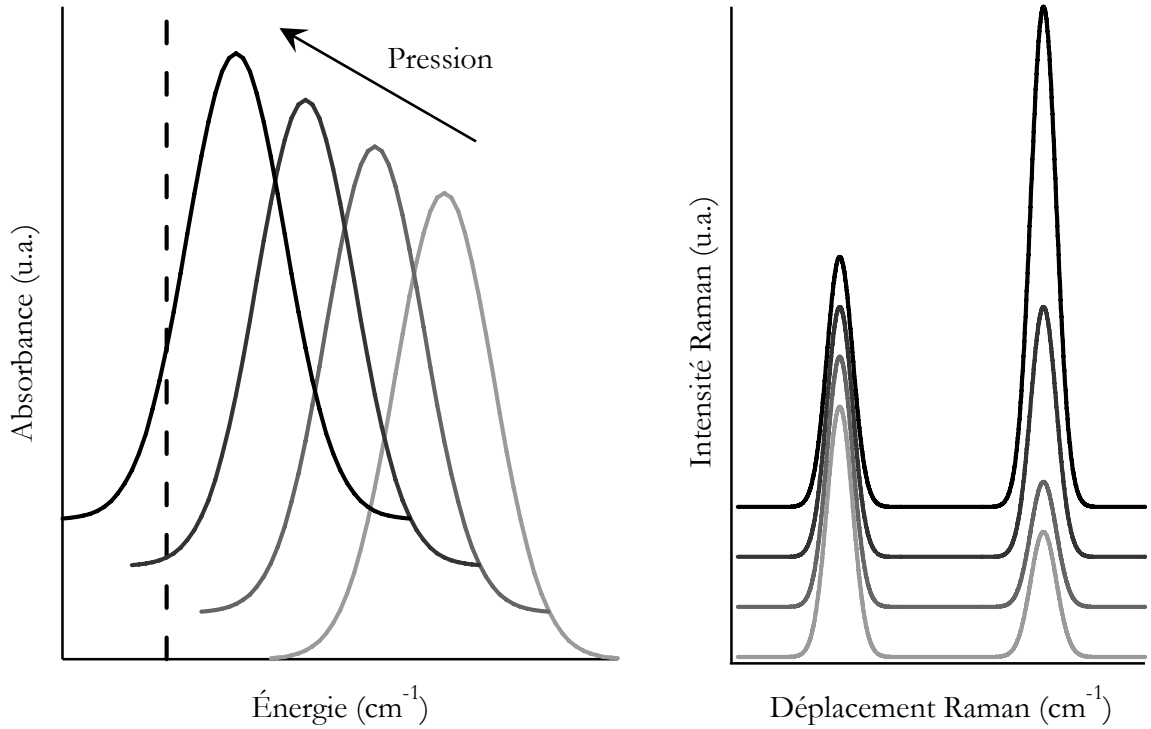


Figure 6.18 Description du phénomène de Raman de résonance induit par la pression. Déplacement bathochromique de la bande d'absorption vers la longueur d'onde d'excitation (A) ce qui amène l'augmentation d'intensité de certains pics Raman (B).

6.6 Conclusion

Différentes méthodes spectroscopiques couplées à des procédés permettant de moduler la structure ainsi que des modèles théoriques ont permis d'améliorer la compréhension de la structure électronique des composés polymériques d'or(I). La luminescence en fonction de la température a montré clairement la multitude d'états émissifs et la finesse des bandes d'émission. Cette faible largeur implique que les états émissifs soient décalés selon des coordonnées normales de relativement basses fréquences. L'étude de ces mêmes bandes, mais en fonction de la pression, fut surprenante puisque deux phénomènes intéressants y

ont été observés. Un important bathochromisme implique que la nature de la bande d'émission est fortement dépendante de la distance Au-Au. De plus, une bande large apparait à haute pression. L'état excité de cette transition large a pu être étudié à l'aide du phénomène de Raman de résonance induite par la pression. Le décalage selon un mode normal correspondant à une vibration du ligand a pu être démontré. La nature des bandes de luminescence de ces polymères d'or(I) correspond donc à une transition centrée sur les métaux, mais ayant une composante du ligand non négligeable.

Chapitre 7
Spectroscopie de luminescence de nouveaux agrégats de lanthanides

7.1 Introduction

La chimie des terres rares est présentement en effervescence dû aux récentes recherches sur l'auto-assemblage et sur le magnétisme moléculaire. Les aimants moléculaires ont comme aspect en commun des dimensions à l'échelle du nanomètre et plusieurs centres métalliques qui interagissent afin d'obtenir les propriétés magnétiques désirées. Ces matériaux montrent aussi des propriétés optiques intéressantes et différentes de celles observées pour un complexe à un seul centre métallique ou pour un matériau étendu. Les sels simples des lanthanides sont souvent étudiés pour leurs caractéristiques optiques, en vue d'applications pour l'illumination fluorescente,[102,103] ou même comme laser à faible débit d'énergie.[104] Différentes complications surviennent lors de l'analyse de ces matériaux étendus. Ils présentent un grand nombre d'interactions importantes qui influencent les processus de transfert d'énergie et les imperfections structurales mènent à des faibles rendements de luminescence. Dans les matériaux qui contiennent des ions métalliques différents, la répartition des différents ions sur les sites de coordination ne peut être contrôlée. Les agrégats moléculaires étudiés ici nous donnent accès à un contrôle de la distribution des différents ions lanthanides de degré d'oxydation identique.

La chimie de coordination d'agrégats polymétalliques est une approche de chimie douce qui offre l'avantage de pouvoir définir les systèmes tout en limitant la quantité d'imperfections structurales. Des recherches récentes utilisent des ligands organiques complexes afin de moduler la nucléarité, la structure et les caractéristiques optiques d'agrégats polymétalliques.[105,106] Malgré toutes ces études sur l'élaboration de nouveaux ligands toujours plus compliqués, différents facteurs nous ramènent à la chimie des ligands β-dicétone comme ligand modulant les caractéristiques des agrégats. Des recherches récentes ont montrées que la substitution du ligand β-dicétone affecte de façon importante l'auto-

assemblage d'agrégats de lanthanides. [107] Comme montré à la figure 7.1, ce ligand monoanionique et bidentate peut être substitué permettant d'insérer des chromophores ou des groupements structurants à proximité des centres métalliques. Un substituant à faible encombrement stérique (R : Me) permet de former des composés de haute nucléarité alors que l'utilisation de groupements plus encombrants (R : Ph ou *t*-Bu) favorise la formation de d'agrégats de plus faible nucléarité.

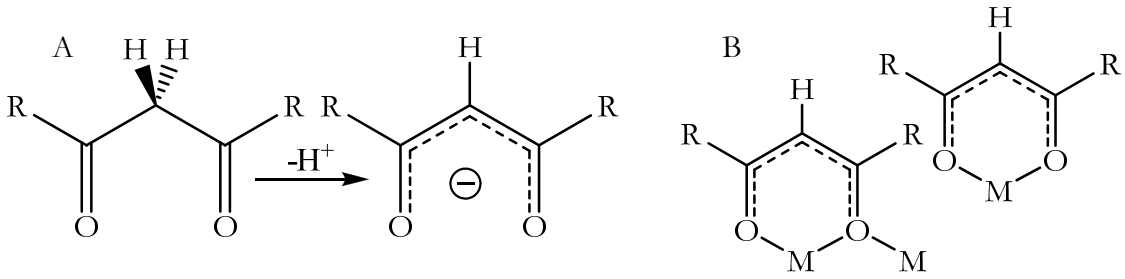


Figure 7.1 Déprotonation d'un ligand β-dicétone (A) et différents modes de coordination observés dans les agrégats étudiés (B). Le ligand β-dicétone peut être substitué (R : Me, *t*-Bu, Ph)

Plusieurs composés polymétalliques de différentes nucléarités et structures peuvent être synthétisés à l'aide de ces ligands. Comme illustré à la figure 7.2, la structure des motifs de base polymétalliques de ces complexes comporte différents sites de coordination, par exemple au sommet ou à la base de la pyramide. L'application de différentes techniques spectroscopiques est envisagée pour explorer ces différents sites structuraux.. De plus, les caractéristiques structurales des différents sites peuvent être exploitées afin de créer des molécules exhibant des dopages discriminatifs.

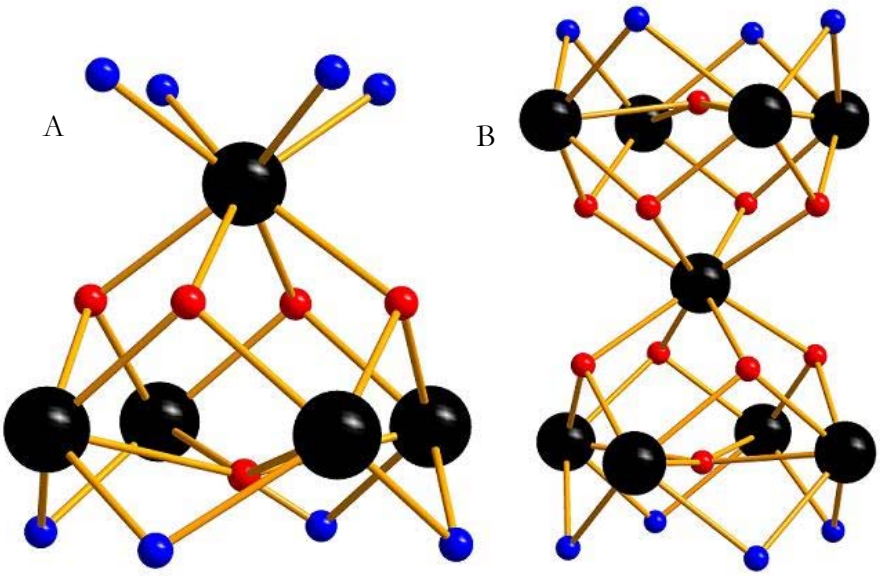


Figure 7.2 Les motifs de base structuraux des agrégats à cinq lanthanides (A) et des agrégats à neuf lanthanides (B). Les atomes d'oxygènes des ligands hydroxo sont montrés en rouge alors que les atomes d'oxygènes des ligands β-dicétone sont montrés en bleu. Certains atomes sont omis pour une plus grande clarté.

7.2 Partie expérimentale

7.2.1 Synthèses

La liaison lanthanide-ligand est faible. Cette caractéristique cause beaucoup de problèmes (coordination du solvant, instabilité du produit, grande sensibilité aux conditions réactionnels), mais offre aussi la possibilité de synthétiser des complexes par auto-assemblage. Des agrégats contenant deux lanthanides différents ont été synthétisés. La différence des rayons ioniques mène à une répartition non-statistique sur les différents sites du cluster. Ces synthèses ont été effectuées en collaboration avec Sarah Petit (équipe du professeur D. Luneau) à l'Université Claude Bernard Lyon I. L'ion Y(III) n'est pas un lanthanide, mais sa chimie y est très similaire. Il sera, pour les besoins de ce projet, considéré comme un lanthanide.

Ln_9 : $Ln_9(acac)_{16}(\mu^3\text{-}OH)_8(\mu^4\text{-}OH)(\mu^4\text{-}O)$

1 mmol de $LnCl_3 \cdot 6H_2O$ (Ln = Y, Eu, Gd, Tb ou Dy) est solubilisé dans 5 ml de méthanol. Lorsque la solution est parfaitement limpide, 0,2 ml (2 mmol) de 2,4-pentanedione (acac) ainsi que 0,4 ml (2,9 mmol) de triéthylamine y est ajouté. La solution est laissée sous agitation pendant 5 minutes avant d'être transférée dans une bouteille étanche et réfrigérée. Des cristaux cubiques incolores ou faiblement colorés (selon le lanthanide utilisé) se forment après 3 jours.

$Y_{9-x}Ln_x$: $Y_{9-x}Ln_x(acac)_{16}(\mu^3\text{-}OH)_8(\mu^4\text{-}OH)(\mu^4\text{-}O)$

La synthèse des agrégats dopés peut être modifiée pour obtenir des matériaux présentant différentes concentrations d'ion dopant. Ici, le ratio de produit de départ mènera à la formation de composés contenant approximativement 11% d'ion dopant. 0,88 mmol de $YCl_3 \cdot 6H_2O$ ainsi que 0,11 mmol de $LnCl_3 \cdot 6H_2O$ (Ln' = Pr, Eu, Gd, Tb, Dy, Yb) sont solubilisés dans 5 ml de méthanol. Lorsque la solution est parfaitement limpide, 0,2 ml (2 mmol) de 2,4-pentanedione (acac) ainsi que 0,4 ml (2,9 mmol) de triéthylamine y est ajouté. La solution est laissée sous agitation pendant 5 minutes avant d'être transférée dans une bouteille étanche et réfrigérée. Des cristaux cubiques incolores ou faiblement colorés (selon le lanthanide utilisé) se forment après 3 jours.

Ln_8 : $Ln_8(acac(t\text{-}Bu)_2)_{10}(\mu^3\text{-}OH)_{12}(\mu^4\text{-}O)$

Dans une bouteille en verre, 0,66 mmol de $LnCl_3 \cdot 6H_2O$ (Ln = Y, Eu, Gd, Tb, Dy) ainsi que 0,25 ml (1,2 mmol) de 2,2,6,6-tetraméthyl-3,5-heptanedione (acac(*t*-Bu)$_2$) sont solubilisés dans 10 ml de méthanol. Lorsque la solution est parfaitement limpide, 0,35 ml (2,5 mmol) de triéthylamine y sont ajoutés. La bouteille est alors bouchée et la solution est laissée sous agitation pendant 18 heures. Le précipité formé est récupéré et redissout dans un minimum de dichlorométhane. La solution résultante est filtrée pour éliminer toutes impuretés insolubles. Des cristaux incolores ou faiblement colorés (selon le lanthanide utilisé) se forment lors de la diffusion lente d'hexane dans la solution de dichlorométhane. Lors d'une

tentative d'optimisation de cette synthèse et de la recristallisation, des cristaux d'un produit ont été obtenus. La formule chimique de ce produit est $Eu(acac(t\text{-}Bu)_3(MeOH)_2$. L'étude cristallographique ainsi que la synthèse complète sont rapportés à l'annexe 7.

Ln_5: $Ln_5(acac(Ph)_2)_{10}(\mu^3\text{-}OH)_4(\mu^4\text{-}OH)$

La synthèse de ces composés est une variation de méthodes tirées de la littérature. [108,109] Dans une bouteille en verre, 0,66 mmol de $LnCl_3 \cdot 6H_2O$ (Ln = Y, Eu, Gd, Tb, Dy) ainsi que 280 mg (1,25 mmol) de 1,3-diphenyl-1,3-propanedione ($acac(Ph)_2$) sont solubilisés dans 10 ml de méthanol. Lorsque la solution légèrement jaunâtre est parfaitement limpide, 0,35 ml (2,5 mmol) de triéthylamine y est ajouté. La bouteille est alors bouchée et la solution est laissée sous agitation pendant 18 heures. Le précipité formé est récupéré et redissout dans un minimum de dichlorométhane. La solution résultante est filtrée pour éliminer toutes impuretés insolubles. Des cristaux jaunes se forment lors de la diffusion lente d'hexane dans la solution de dichlorométhane

7.2.2 Structures cristallographiques des agrégats dopés

Une étude cristallographique sur certains complexes dopés du type $Y_{9-x}Ln_x(acac)_{16}(\mu^3\text{-}OH)_8(\mu^4\text{-}OH)(\mu^4\text{-}O)$ a été effectuée afin de déterminer la position préférentielle du lanthanide dopant. Les structures des composés Ln_5 et Ln_8 ont été effectuées par Sarah Petit de l'Université Claude Bernard Lyon I et seront brièvement discutées à l'annexe 8. Toutes les mesures ont été effectuées sur le diffractomètre Nonius Kappa CCD du centre de diffraction Henri LongChambon de l'Université Claude Bernard Lyon I. Afin de déterminer le ratio de lanthanides, deux ions différents (majoritaire et dopant) ont été positionnés sur chaque site de l'agrégat. Leurs occupations ont été affinées alors que la somme de leurs occupations a été fixée à 1. L'ion dopant a été enlevé des sites lorsque l'occupation de ce dernier approchait de zéro. Un résumé des différentes informations cristallographiques est fourni aux tableaux 7.1 et 7.2.

Tableau 7.1 Données cristallographiques des structures des agrégats Y_9 dopés en Pr(III), Dy(III), Tb(III) et Yb(III)

Formule affinée Y:Ln affinée	$C_{80}H_{129}O_{46}Ln_9$ $Pr_{0,43}:Y_{8,57}$	$C_{80}H_{122}O_{42,5}Ln_9$ $Dy_{1,98}:Y_{7,02}$	$C_{80}H_{121}O_{42}Ln_9$ $Tb_{1,95}:Y_{7,05}$	$C_{80}H_{121}O_{42}Ln_9$ $Yb_{1,66}:Y_{7,34}$
Masses mol. (g mol^{-1})	2649,4	2709,7	2691,5	2694,6
Syst. cristallographique	tétragonale	tétragonale	tétragonale	tétragonale
Groupe d'espace	P4/n (No. 85)	P4/n (No. 85)	P4/n (No. 85)	P4/n (No. 85)
Température (K)	150	290	290	290
Z	2	2	2	2
a (Å)	19,0060 (4)	19,251 (3)	19,1463 (2)	19,1633 (3)
c (Å)	15,5001 (3)	15,556 (3)	15,5273 (2)	15,4901 (4)
V ($Å^3$)	5559,1 (2)	5765 (2)	5692,0 (1)	5688,5 (2)
Réfls ind.	6907	7073	6777	6684
Rint	0,041	0,040	0,032	0,046
Couleur du cristal	incolore	incolore	incolore	incolore
Forme cristalline	cube	cube	cube	cube
Dims du cristal (mm^3)	0,1 × 0,1 × 0,1	0,17 × 0,20 × 0,21	0,23 × 0,27 × 0,28	0,68 × 0,75 × 0,77
Densité (g cm^{-3})	1.537	1,561	1,570	1,573
μ (mm^{-1})	4,468	4,829	4,818	5,120
R / Rw ($I/\sigma(I) > 3$)	0,0433 / 0,0466	0,0359 / 0,0414	0,0356 / 0,0404	0,0751 / 0,0765
S	1,10	1,01	1,11	1,01
$\Delta\rho$max / $\Delta\rho$min ($e^- Å^{-3}$)	1,79 / -1,00	1,81 / -1,71	2,35 / -1,80	2,61 / -2.32
N° réfls utilisées	3071	4051	3936	3695
N° de params / cont.	321 / 4	310 / 10	308 / 10	259 / 10
Corr. d'abs.	-	-	-	-

Tableau 7.2 Données cristallographiques des structures des agrégats Y_9 dopés en Eu(III)

Formule affinée Y:Eu affinée	$C_{80}H_{123}O_{43}Y_9$ Y_9	$C_{80}H_{123}O_{43}Ln_9$ $Y_{8,02} : Eu_{0,98}$	$C_{80}H_{122}O_{42,5}Ln_9$ $Y_{8,6} : Eu_{0,4}$	$C_{80}H_{122}O_{42,5}Ln_9$ $Y_{4,64} : Eu_{4,35}$	$C_{80}H_{123}O_{43}Eu_9$ Eu_9
Masse molaire (g/mol)	2573,0	2625,8	2598,4	2853,9	3140,5
Syst. cristallographique	tétragonale	tétragonale	tétragonale	tétragonale	tétragonale
Groupe d'espace	P4/n (N.85)	P4/n (N.85)	P4/n (N.85)	P4/n (N.85)	P4/n (N.85)
a (Å)	19,151 (2)	19,1041 (3)	19,2950 (9)	19,2299 (6)	19,1714 (7)
c (Å)	15,525 (2)	15,5149 (4)	15,5604 (6)	15,4407 (6)	15,5661 (6)
V ($Å^3$)	5694 (1)	5662,4 (2)	5793,1 (4)	5709,8 (3)	5721,2 (4)
Z	2	2	2	2	2
Longueur d'onde (Å)	0,71073	0,71073	0,71073	0,71073	0,71073
Couleur du cristal	incolore	incolore	incolore	incolore	jaune pâle
Forme du cristal	cubique	cubique	cubique	cubique	cubique
Dim. du cristal (mm)	0,02 × 0,02 × 0,02	0,02 × 0,02 × 0,02	0,51 × 0,54 × 0,59	0,10 × 0,11 × 0,12	0,07 × 0,13 × 0,13
Nbre de réfl. ind.	7005	5579	6787	6867	6798
R_{int}	0,068	0,036	0,128	0,093	0,046
Température (K)	290	290	290	290	290
Densité (g/cm^3)	1,501	1,540	1,490	1,662	1,824
μ (mm^{-1})	4,605	4,668	4,541	4,760	4,929
R/Rw [I/σ(I)>3]	0,0350/0,0364	0,1233/0,1204	0,0508/0,0462	0,0414/0,0584	0,0522/0,0566
S	1,10	1,08	1,15	1,20	1,13
$\Delta\rho_{max}$/ $\Delta\rho_{min}$ ($e^-/Å^3$)	0,98/-0,63	3,32/-3,09	1,04/-0,54	0,66/-0,75	2,18/-1,21
N° Réf. utilisées	3232	3535	2506	3168	2514
N° param. aff./Cont.	300/0	288/13	288/10	325/0	300/0
Correction d'absorption	-	-	Analytique	Analytique	Analytique

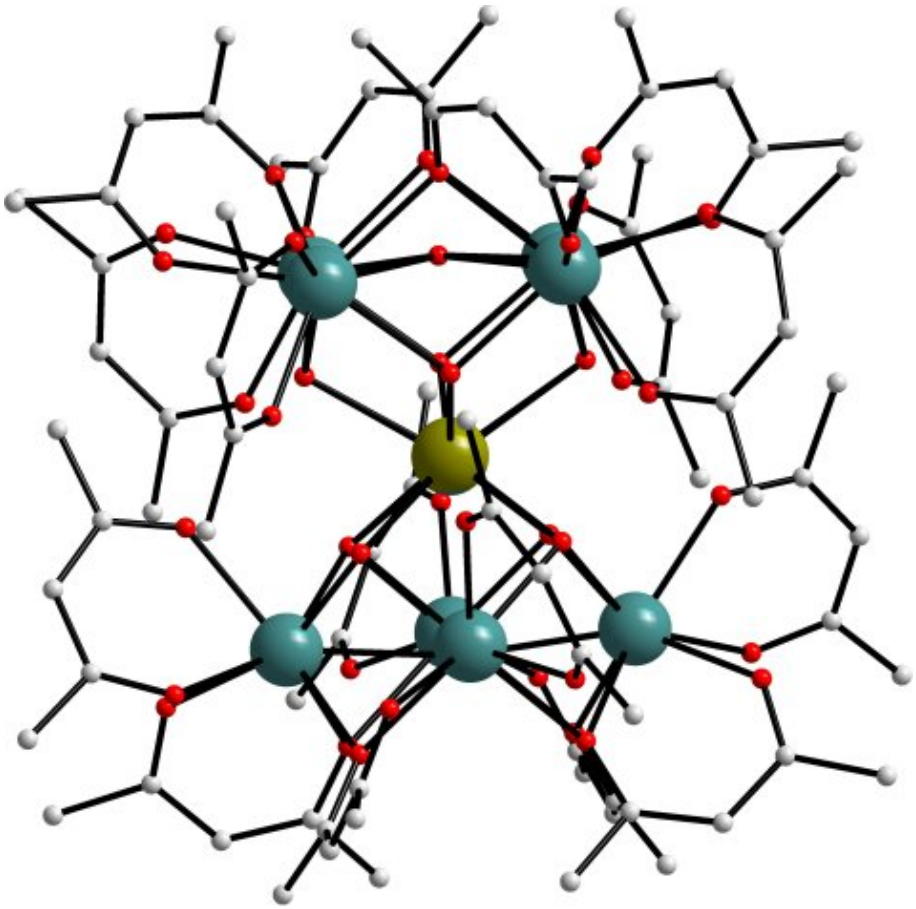


Figure 7.3 Représentation générale des agrégats à neuf centres métalliques. Le complexe $C_{80}H_{129}O_{46}Pr_{0,43}Y_{8,57}$ a été choisi pour cette figure.

Tel qu'illustré à la figure 7.3, tous les complexes étudiés adoptent une géométrie similaire à celle observée pour les complexes non-dopés[107] ainsi que pour les cations $[Ln_9(acac)_{16}(\mu^3\text{-}OH)_8(\mu^4\text{-}OH)_2]^+$ (Ln = Sm, Eu, Gd, Dy, Yb)[110,111,112]. L'absence de contre-ions dans la structure cristalline prouve la neutralité du composé et le désordre μ_4-(O,OH) est nécessaire pour conserver cette neutralité. Comme montré à la figure 7.4, les agrégats comportent deux sites pour les ions lanthanides. L'ion central est ceinturé de 8 ligands hydroxo et la symétrie locale est très proche à D_{4d} (anti-prisme carré) alors que les 8 ions lanthanides périphériques sont coordonnés à 3 ligands acac (2 η_2 et 1 η_1) ainsi que 2 ligands μ^3-hydroxo et un ligand μ^4-oxo ou μ^4-hydroxo. Ces dernières positions, contrairement au site central, n'ont qu'une faible symétrie locale (prisme trigonal bicapé distordu, ~C_{2v}). Ces symétries locales sont confirmées par la méthode de Haigh.[113]

A B

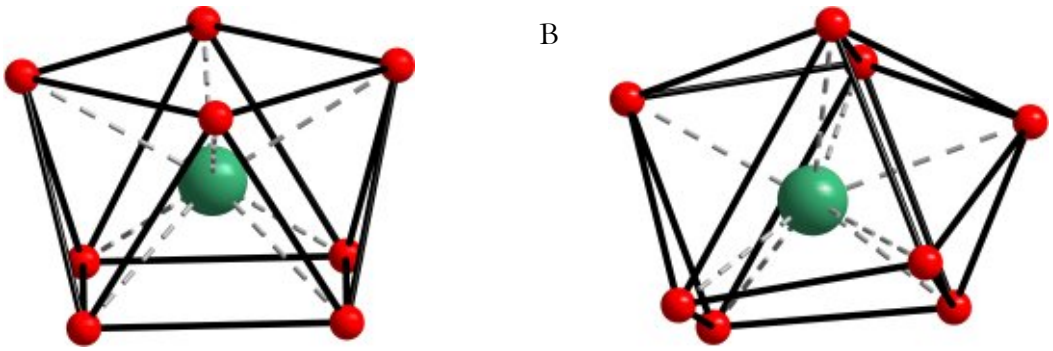


Figure 7.4 La géométrie de coordination de l'ion lanthanide central (A) et périphérique (B) des complexes $[Ln_9(acac)_{16}(\mu^3\text{-}OH)_8(\mu^4\text{-}O)(\mu^4\text{-}OH)]$. Les ions lanthanides sont en vert alors que les atomes d'oxygène sont en rouge. Les traits pointillés représentent les liaisons chimiques alors que les traits pleins servent à représenter le polyèdre formé.

Différentes longueurs de liaisons métal-ligand sont résumées au tableau 7.3. La distance moyenne entre les ligands μ^4-(O,OH) et le métal est systématiquement plus longue (~2,57 Å) que les autres liaisons (Ln_c–(μ^3-OH) : ~2,43 Å, Ln_p–(μ^3-OH) : ~2,31 Å, Ln_p–acac(μ^1) : ~2,32 Å et Ln_p–acac(μ^2) : ~2,43 Å). Les différences observées pour les distances entre les ligands μ^3-OH et les ions lanthanides (central vs. périphérique) mènent à un volume de la sphère de coordination pour le site central différent de celui des sites périphériques.

Tableau 7.3 Longueur de liaisons métal–ligands (en Å) pour la position centrale (Ln_c) et les positions périphériques (Ln_p) pour certains des agrégats dopés $Y_{9-x}Ln_x$ étudiés.

	Ln = Pr	Ln = Dy	Ln = Tb	Ln = Yb
Ln_c–(μ^3-OH)	2,427(4); 2,446(4)	2,429(3); 2,445(3)	2,423(3); 2,439(3)	2,396(6); 2,416(6)
Ln_p–(μ^3-OH)	2,279(4); 2,285(4) 2,302(4); 2,316(4)	2,299(3); 2,311(3) 2,318(3); 2,336(3)	2,285(3); 2,301(3) 2,315(3); 2,334(3)	2,269(6); 2,269(6) 2,276(6); 2,301(6)
Ln_p–(μ^4-O,OH)	2,5296(8); 2,5603(9)	2,5601(7); 2,5845(8)	2,5501(6); 2,5755(6)	2,5242(13); 2,5480(14)
Ln_p–acac(μ^1)	2,266(4); 2,302(4) 2,316(4); 2,322(4) 2,324(4); 2,325(4)	2,288(4); 2,319(4) 2,325(3); 2,331(4) 2,342(4); 2,345(4)	2,271(4); 2,302(4) 2,318(3); 2,321(4) 2,328(4); 2,333(3)	2,265(7); 2,288(7) 2,300(7); 2,307(7) 2,310(7); 2,314(8)
Ln_p–acac(μ^2)	2,392(4); 2,415(4) 2,425(4); 2.430(4)	2,420(4); 2,435(3) 2,444(4); 2,452(3)	2,406(3); 2,425(3) 2,433(3); 2,440(3)	2,392(7); 2,4080(4) 2,4225(2); 2,432(7)

Il est intéressant d'observer la longueur des liaisons C=O du ligand acac car elle est influencée par la nature de l'équilibre céto-énolique. La moitié des ligands acac offre un oxygène pontant entre deux lanthanides. La liaison C=O correspondante (μ_2) est plus longue (~0,03 Å) que toutes les autres liaisons C=O acac suggérant un plus grand caractère énolate dû à la charge positive environnante provenant de la double coordination.

Les rayons ioniques des ions dopants[114] (Pr = 1,126 Å; Eu = 1,066 Å; Tb = 1,040 Å; Dy = 1,027 Å; Yb = 0,985 Å) sont différents de celui de l'yttrium(III) (1,019 Å). Cette différence marquée permet aux lanthanides de doper le complexe d'yttrium de façon très spécifique. De plus, la grande différence d'électrons entre l'yttrium et les ions dopants permet de bien différencier les sites riches en électrons, donc dopés en ions lanthanides. Comme montré à la figure 7.5, dans le complexe dopé en praséodyme, l'ion Pr(III) occupe spécifiquement la position centrale alors que dans l'agrégat dopé en Yb(III), le dopant occupe les trois positions, avec une préférence pour les sites périphériques.

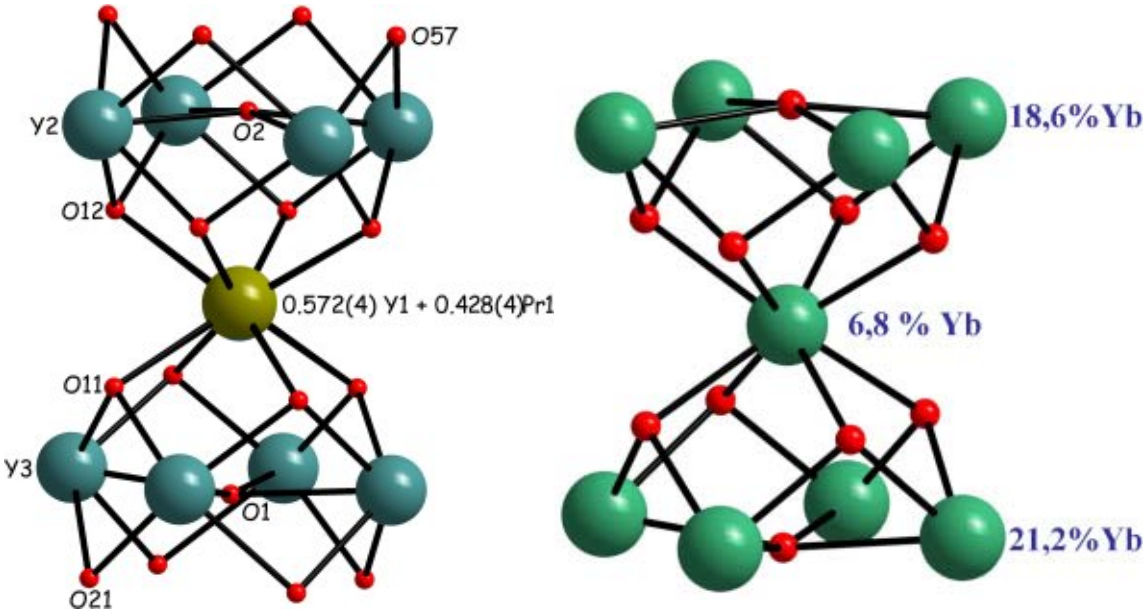


Figure 7.5 Distribution des différents lanthanides dans les agrégats dopés en Pr(III) et en Yb(III).

La nature de ce dopage n'est pas aléatoire et, tel qu'illustré à la figure 7.6, la spécificité de ce dopage dépend du rayon ionique. Les ions dopants plus gros que l'yttrium préfèrent la cavité la plus grande (site central) alors que l'ion plus petit (ytterbium) occupe

principalement le site périphérique plus petit. L'étude des composés dopés en Pr(III), Eu(III) et Tb(III) montre que cette spécificité est proportionnelle à la différence de rayons ioniques. Il est possible de déterminer un ratio entre les ions positionnés sur le site central et positionnés sur les sites périphériques. Cette courbe montre clairement que la population relative des ions Eu(III) centraux est plus importante lorsque le dopage diminue. Cette observation est importante et sera utilisée lors de l'étude de luminescence de ces composés (*vide infra*).

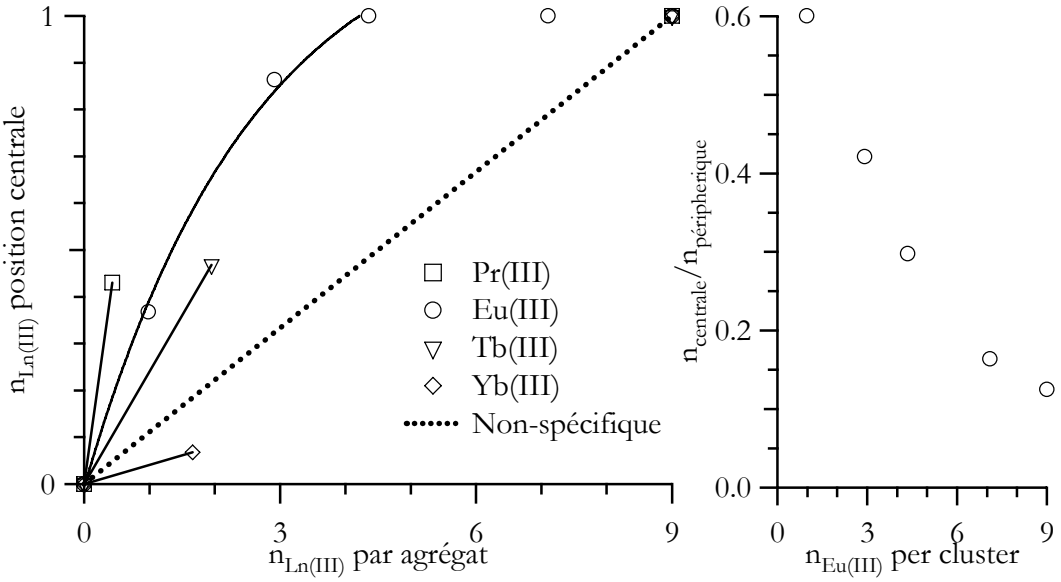


Figure 7.6 Spécificité du dopage dans les composés Y_9:Ln

7.3 Résultats spectroscopiques

7.3.1 Spectroscopie Raman

Les molécules étudiées comportent une multitude de modes vibrationnels différents. Vu la faible interaction covalente entre les centres métalliques et les ligands, les modes centrés sur les ligands acac devraient montrer des fréquences vibrationnelles proches des fréquences observées et assignées pour les sels d'alcalins du ligand. Dans certains cas, la luminescence de l'agrégat peut masquer les bandes Raman.

Complexe Ln_9

Tel qu'illustrés à la figure 7.7, les spectres Raman des différents complexes sont très similaires. Une analyse détaillée de ces spectres permet d'observer l'influence du rayon ionique du lanthanide sur la fréquence des modes vibrationnels. Une assignation complète est particulièrement ardue en vue de la très grande complexité de ces composés, mais il est quand même possible d'assigner certains pics grâce à des analyses vibrationnelles de la littérature portant sur d'autres complexes acac.[115,116,117] Certaines fréquences centrées sur ce ligand nous permettent d'évaluer la force de l'interaction entre le métal et le ligand. Les modes vibrationnels des liaisons C=O et C=C montrent l'influence de l'interaction π métal-ligand. La donation π du ligand se faisant grâce aux électrons présents dans les orbitales π C=O et C=C délocalisées, une diminution de ces fréquences indique une donation non-négligeable. Ces fréquences, montrées au tableau 7.4, sont très similaires à celles observées pour les sels alcalins d'acac ($\nu_{(C=O)}$ = 1610 cm^{-1} et $\nu_{(C=C)}$ = 1519 cm^{-1}).[116] Cette faible différence de fréquence suppose que l'interaction π dans nos complexes est faible. La fréquence de ces modes varie légèrement avec la diminution du rayon ionique. Ceci peut être expliqué par différentes caractéristiques de la structure sans qu'il soit possible d'en identifier une cause exacte.

Tableau 7.4 Attribution de certains pics Raman des complexes Ln_9 de formule chimique $Ln_9(acac)_{16}(\mu^3\text{-}OH)_8(\mu^4\text{-}(O,OH))_2$. Seuls les pics le plus intenses sont indiqués.

	$Eu(acac)_3$[a]	Eu_9	Gd_9	Tb_9	Dy_9	Y_9
r. ionique[b]	-	1,066	1,053	1,040	1,027	1,019
$\nu_{(O\text{-}H)}$	-	-	3340	-	3340	3340
$\nu_{s(C=O)}$	1600	1580	1583	1586	1586	1588
$\nu_{as(C=C)}$	1515	1514	1514	1515	1512	1516
$\nu_{as(C=O)}$	1460	1454	1453	1454	1454	1454
$\nu_{s(C=C)}$	1260	1268	1269	1270	1271	1272

a : Référence 118 b : Référence 114

L'identification des pics Raman correspondant au vibrations métal-oxygène est beaucoup plus compliquée puisqu'il existe différentes liaisons de ce type (métal-oxo, métal-hydroxo μ^4 vs. μ^3 et métal-acac μ^2 vs μ^1). La fréquence des modes vibrationnels métal-ligand doit très peu changer d'un complexe à l'autre. Certains des pics situés à basse énergie (<450 cm^{-1}) sont des modes vibrationnels métal-ligand, mais une attribution détaillée nous est impossible.

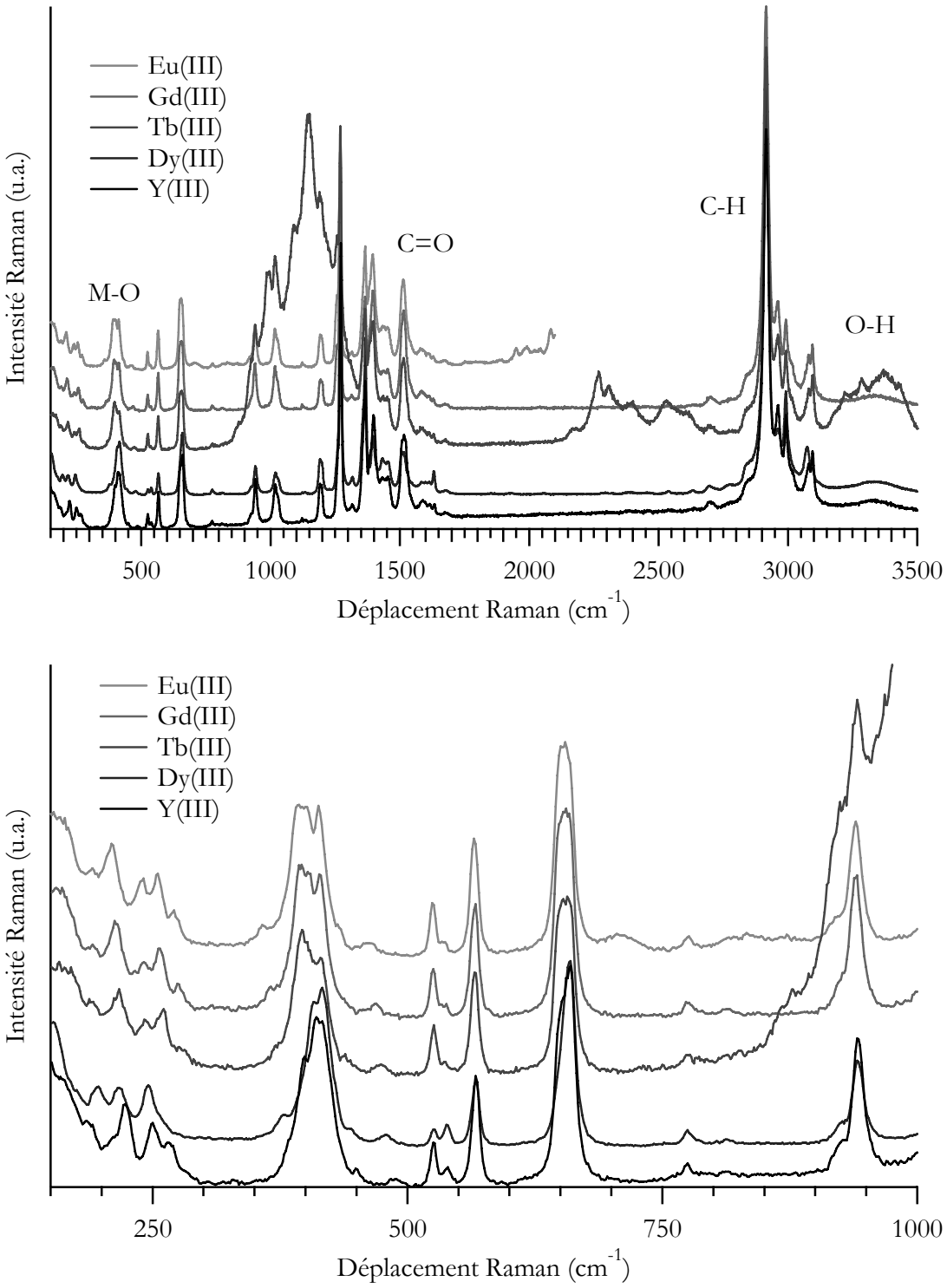


Figure 7.7 Spectres Raman des complexes $Ln_9(acac)_{16}(\mu^3\text{-}OH)_8(\mu^4\text{-}OH)(\mu^4\text{-}O)$ ($\lambda_{exc.}$ = 514,5 nm; T = 293K)

Complexe Ln_8

Les spectres Raman des différents complexes, illustrés à la figure 7.8, sont très similaires. Comme dans le cas des complexes $Ln_9(acac)_{16}(\mu^3\text{-}OH)_8(\mu^4\text{-}OH)(\mu^4\text{-}O)$, une attribution complète des pics Raman est plutôt complexe en vue du grand nombre de modes vibrationnels de ces complexes. Une comparaison des spectres Raman avec l'assignation effectuée pour les composés Ln_9 ainsi que les composés $Ln(acac(t\text{-}Bu)_2)_{3 \text{ et } 4}$ [119] permet de faire une assignation de certains pics Raman, résumé au tableau 7.5. Pour certains de ces composés, le pic caractéristique à la vibration $\nu_{as(C=C)}$ n'a pu être détecté étant donné la faible résolution de ces spectres. Le seul pic intense à basse fréquence ne peut être assigné sans ambiguïté à une vibration métal-ligand à cause de la grande variété de modes vibrationnels à ces fréquences.

Tableau 7.5 Attribution des pics Raman des complexes Ln_8 de formule chimique $Ln_8(acac(t\text{-}Bu)_2)_{10}(\mu^3\text{-}OH)_{12}(\mu^4\text{-}O)$. Seuls les pics le plus intenses sont indiqués.

	YL_3[a]	Eu_8	Gd_8	Dy_8	Y_8
r. ionique		1,066	1,053	1,027	1,019
$\nu_{s(C=O)}$	1597	1601	1607	1601	1603
$\nu_{as(C=C)}$	1508	1501	-	-	-
$\nu_{as(C=O)}$	1389	1395	1399	1400	1407
$\nu_{s(C=C)}$	1290	1286	1287	1286	1287

a : Complexe $Y(acac(t\text{-}Bu)_2)_3$ référence 119

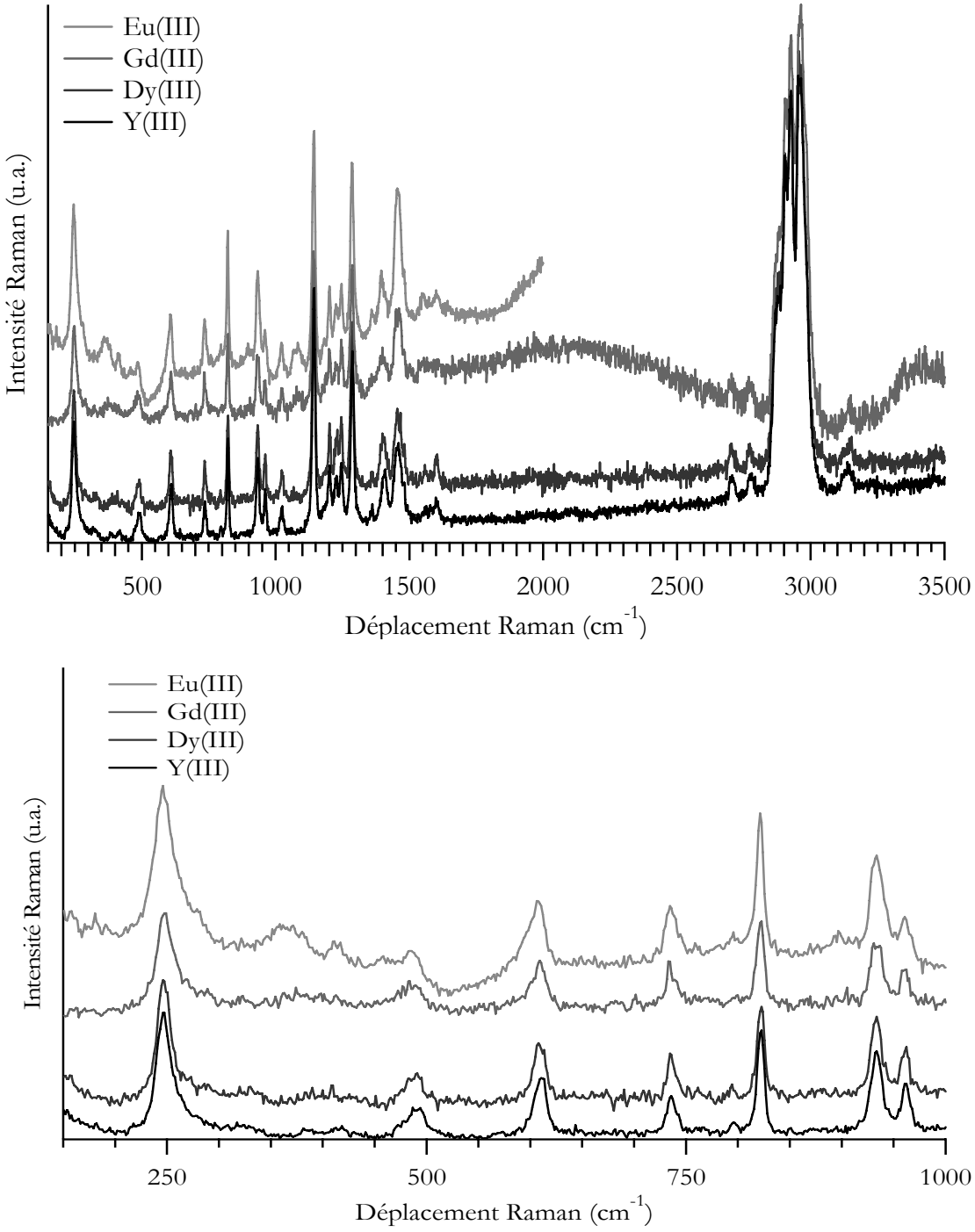


Figure 7.8 Spectres Raman des complexes $Ln_8(acac(t\text{-}Bu)_2)_{10}(\mu^3\text{-}OH)_{12}(\mu^4\text{-}O)$ ($\lambda_{exc.}$ = 514,5 nm; T = 293K)

Complexe Ln_5

Les spectres Raman, montrés à la figure 7.9, sont similaires pour tous ces composés. L'intense ligne de base du composé Y_5 est attribuable à la luminescence du ligand (*vide infra*). L'attribution des vibrations centrées sur les ligands peut être effectuée par la comparaison avec les spectres de composés similaires.[118] Cette interprétation est résumée au tableau 7.6.

Tableau 7.6 Assignation des pics Raman des complexes Ln_5 de formule chimique $Ln_5(acac(Ph)_2)_{10}(\mu^3\text{-}OH)_4(\mu^4\text{-}OH)$. Seuls les pics le plus intenses sont indiqués.

	(pip)[EuL_4][a]	Eu_5	Tb_5	Dy_5	Y_5
r. ionique	-	1,066	1,040	1,027	1,019
$\nu_{s(C=O)}$	1590	1597	1597	1598	1597
$\nu_{as(C=C)}$	1510	1512	1511	1512	1514
$\nu_{as(C=O)}$	1450	1442	1443	1444	1443
$\nu_{s(C=C)}$	1275	1283	1285	1284	1286

a : Complexe (Piperidinium)[$Eu(acac(Ph)_2)_4$] référence 118

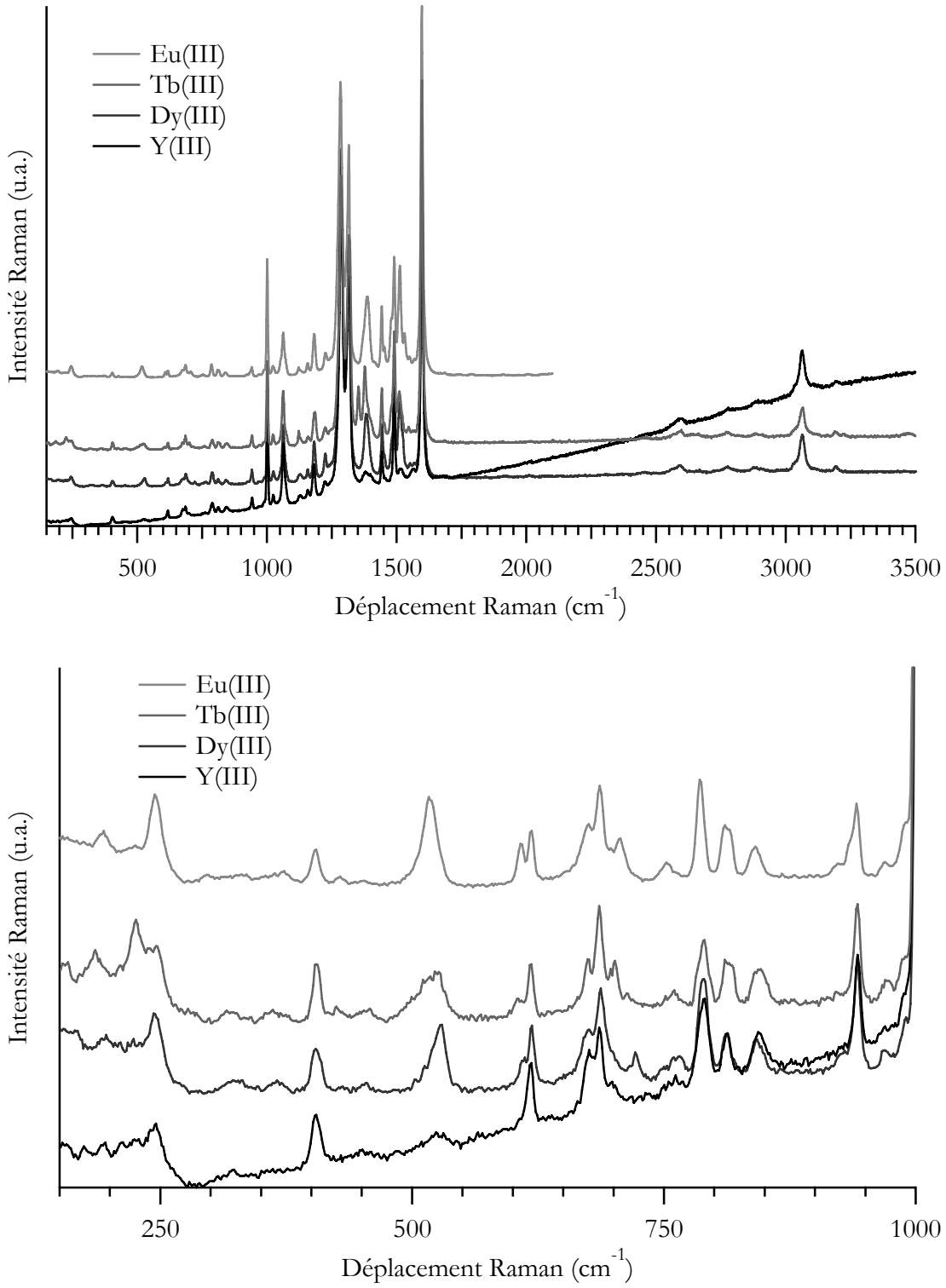


Figure 7.9 Spectres Raman des complexes $Ln_5(acac(Ph)_2)_{10}(\mu^3\text{-}OH)_4(\mu^4\text{-}OH)$ ($\lambda_{exc.}$ = 514nm; T = 293K)

7.3.2 Luminescence

La spectroscopie de luminescence des complexes des lanthanides a été explorée depuis longtemps.[120] Les spectres montrent des pics très fins à énergie constante d'un complexe à l'autre. Ceci est dû à la très faible interaction entre les ligands et les orbitales f du centre métallique et les transitions observées sont attribuées aux bandes f-f. La spectroscopie électronique de ces composés peut donc être considérée comme une spectroscopie quasi-atomique.

Europium(III)

La luminescence des complexes d'europium provient de la transition du premier état excité (^{5}D) vers l'état fondamental (^{7}F) (environ 17 000 cm^{-1}). La dégénérescence de ces derniers est levée par le couplage spin-orbite en différents groupes nommés ^5D_J (où J = 0-4) et ^7F_J (où J = 0-6) respectivement, menant à des séparations d'environ 5000 cm^{-1}. De plus, chaque état est légèrement affectée par le champ cristallin, ce qui a pour conséquence de lever la dégénérescence encore plus. Ces effets sont d'environ 300 cm^{-1}. [121] La figure 7.10 montre les différentes transitions observables pour les complexes d'Eu(III).

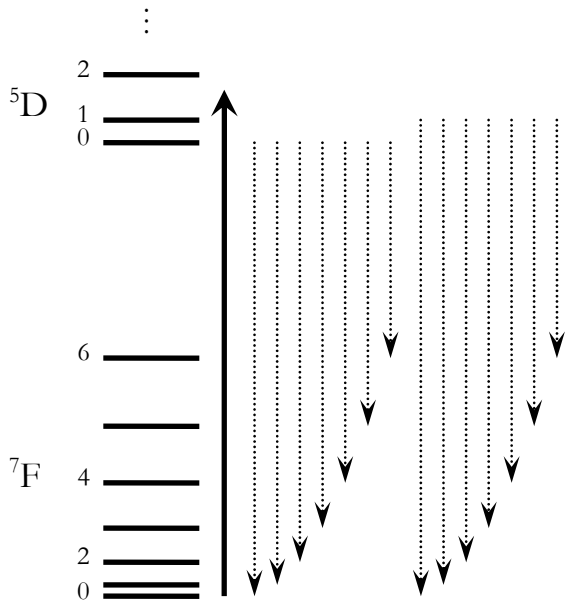


Figure 7.10 Schéma des transitions d'émission possibles pour les complexes d'Eu(III) suivant une excitation laser (488 nm ou 514,5 nm) représentée par la flèche ascendante.

Malgré qu'il soit possible de peupler les états excités supérieurs ($^5D_1$, $^5D_2$, etc…), seul le plus bas de ces états spin-orbite émet ($^5D_0$) puisqu'il y a une rapide relaxation entre les différents états excités ^5D_J. Une information que l'on peut déterminer directement des spectres d'émission (figure 7.11) est le nombre d'ions émissifs différents. La transition $^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$ (~580 nm) est un singulet pour chacun de ces centres métalliques. Les spectres des complexes montrent clairement deux pics correspondants à des transitions $^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$ ce qui indique la présence de deux patrons d'émission provenant de sites différents. En sachant que l'énergie des bandes de luminescence change très peu en fonction du champ cristallin, on peut comparer nos spectres avec ceux de travaux déjà effectués[120] et ainsi attribuer nos bandes.

Les complexes étudiés montrent différents sites de coordination de différente symétrie. Le quasi-parfait recouvrement entre les états électroniques des centres métalliques mène à un transfert d'énergie efficace entre les ions europium. La luminescence observée provient principalement du lanthanide servant de piège à énergie d'excitation dans ces agrégats.

Dû à l'effet bloquant des orbitales 5s et 5p pleines, la participation des orbitales 4f dans la liaison chimique est relativement faible. Cette caractéristique donne une nature quasi-atomique aux transitions f-f observées pour les complexes des lanthanides. La sensibilité de la luminescence par rapport au champ des ligands provient de la nature (dipôle électrique ou magnétique) des différentes transitions f-f et à l'interaction entre les configuration $4f^n$ et $4f^{n-1}5(d,g)$.[122] Pour les composés d'europium(III), il a été montré que la force d'oscillateur de la transition $^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ considéré comme magnétiquement permise est relativement peu affectée par l'environnement du métal, mais l'intensité de la transition $^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ permise électroniquement est grandement affectée par la symétrie du site de coordination[10,123,124] et par le faible caractère covalent de la liaison métal-ligand.[125,126,127] Cette dernière transition est considérée comme hypersensible et le ratio $I(^5D_0 \rightarrow {}^7F_2)/I(^5D_0 \rightarrow {}^7F_1)$ est un atout pour l'assignement de la bande de luminescence.

La multiplicité des bandes de luminescence donne aussi de l'information sur la symétrie locale du site émissif. Le champ des ligands scinde les composantes spin-orbite ^SL_J en 2J+1 états différents. Un phénomène de dégénérescence peut survenir pour les sites de coordinations hautement symétriques. Les structures cristallines de ces composés montrent que les ions lanthanides de chaque agrégats occupent deux ou trois sites de coordination. La symétrie locale de ces emplacements peut être obtenue par la méthode de Haigh[113] (Ln_5 = 4xPTBC + *d*-APC; Ln_8 = 4xPTBC + 4xPTMC; Ln_9 = 4xPTBC(μ_4-OH) + 4xPTBC(μ_4-O) + 1xAPC) ce qui permet alors de déterminer la multiplicité attendu (tableau 7.7). Toutes ces caractéristiques de luminescence sont de précieux outils pour l'identification du centre métallique émissif.

Table 7.7 Multiplicité des transitions de luminescence pour différentes symétries. Le nombre de transitions permises est inscrit entre paranthèse (dipôle électrique seulement, dipôle magnétique, les deux simultanement)

	APC[a]	*d*-APC[a]	PTBC[a]	PTMC[a]
CN	8	8	8	7
Sym.	D_{4d}	C_{4v}	C_{2v}	C_{2v}
$^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$	1 (0/0/0)	1 (1/0/0)	1 (1/0/0)	1 (1/0/0)
$^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$	2 (2/0/0)	2 (0/1/1)	3 (0/1/2)	3 (0/1/2)
$^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$	3 (1/0/0)	4 (1/0/1)	5 (2/1/2)	5 (2/1/2)
$^5D_0 \rightarrow {}^7F_3$	4 (2/1/0)	5 (0/1/2)	7 (1/2/4)	7 (1/2/4)
$^5D_0 \rightarrow {}^7F_4$	6 (1/2/0)	7 (2/1/2)	9 (3/2/4)	9 (3/2/4)
$^5D_0 \rightarrow {}^7F_5$	7 (3/2/0)	8 (1/2/3)	11 (2/3/6)	11 (2/3/6)
$^5D_0 \rightarrow {}^7F_6$	8 (0/4/0)	10 (2/1/3)	13 (4/3/6)	13 (4/3/6)

a: APC = anti-prisme carré; *d*-APC = anti-prisme carré distordu; PTBC = prisme trigonal bicapé; PTMC = prisme trigonal monocapé

Les spectres de luminescence à basse température des agrégats polymétalliques $[Eu_9(acac)_{16}(\mu_3\text{-}OH)_8(\mu_4\text{-}O)(\mu_4\text{-}OH)]$ (Eu_9), $[Eu_8((t\text{-}Bu)_2acac)_{10}(\mu_4\text{-}O)_1(\mu_3\text{-}OH)_{12}]$ (Eu_8) ainsi que $[Eu_5(Ph_2\text{-}acac)_{10}(\mu_4\text{-}O)(\mu_3\text{-}OH)_4]$ (Eu_5) sont montrés à la figure 7.11. Les complexes Eu_5 et Eu_9 montrent de relativement intenses transitions $^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ et $^5D_0 \rightarrow {}^7F_4$. L'intensité relative de la transition $^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$ est plus grande pour l'agrégat Eu_8 que pour les deux autres composés. Pour tout les complexes, la transition hypersensible est la plus intense avec des ratios $I(^5D_0 \rightarrow {}^7F_2)/I(^5D_0 \rightarrow {}^7F_1)$ (Eu_5: 11.4; Eu_8: 11.1; Eu_9: 8.9) suggérant que la luminescence provient d'un site de basse symétrie.

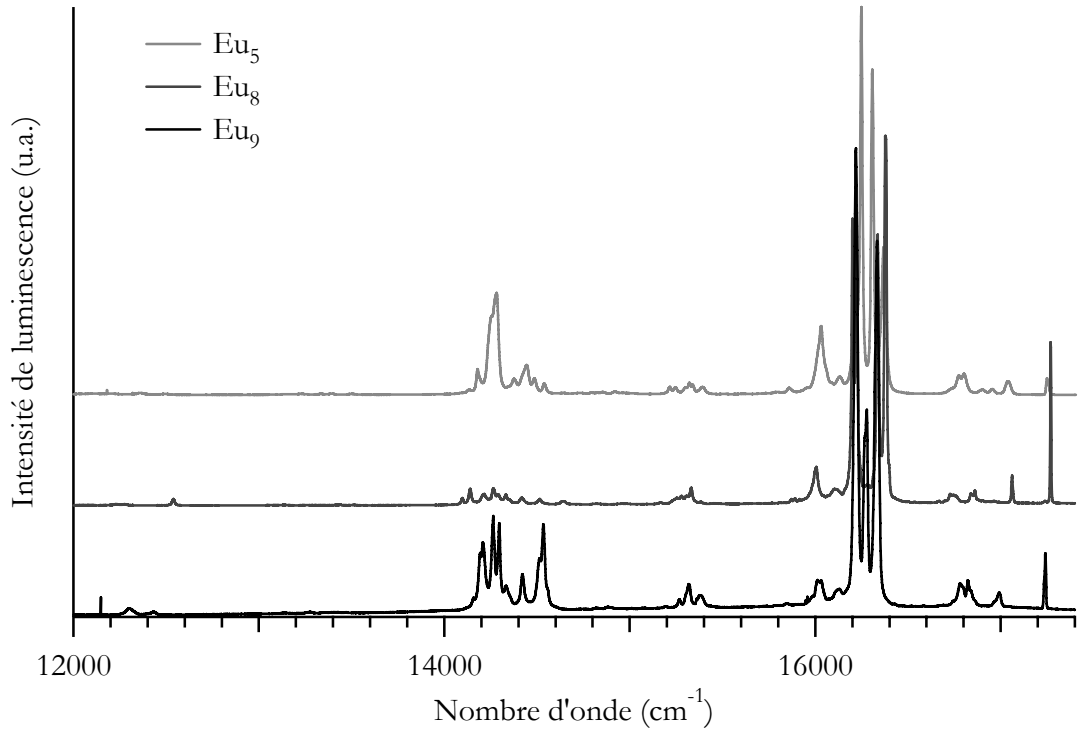


Figure 7.11 Spectre d'émission à basse température des composés de l'ion Eu(III) ($\lambda_{exc.}$ = 488 nm; T = 85 K)

Les spectres de luminescence des agrégats Eu_5 et Eu_9 sont peu affectés par l'augmentation de la température. Quant à elle, la luminescence du composé Eu_8, montrée à la figure 7.12, change drastiquement. La variation du patron de luminescence s'effectue entre 210 K et 310 K. L'évolution de l'énergie de la transition $^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$ n'est pas graduelle et ne peut donc être attribuée à une simple élongation des liaisons métal-ligand. Cette différence ne peut être due à une transition de phase puisqu'aucune variation majeure du spectre Raman n'est observée sur cette même plage de température. Une autre possibilité rejetée est un phénomène de « bande chaude » provenant de la population thermique de niveaux vibroniques de l'état excité menant à des bandes de luminescence à plus haute énergie contrairement à ce qui est observé ici. L'hypothèse retenue implique une légère distorsion de la sphère de coordination amenant un accroissement de la force d'oscillateur de l'ion europium(III) émettant à plus basse énergie. Même si la résolution du spectre à haute température n'est pas parfaite, l'intensité de la transition hypersensible est observable ($^5D_0 \rightarrow {}^7F_2 / {}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ = 6.1) et suggère que la symétrie locale de l'ion émissif est basse.

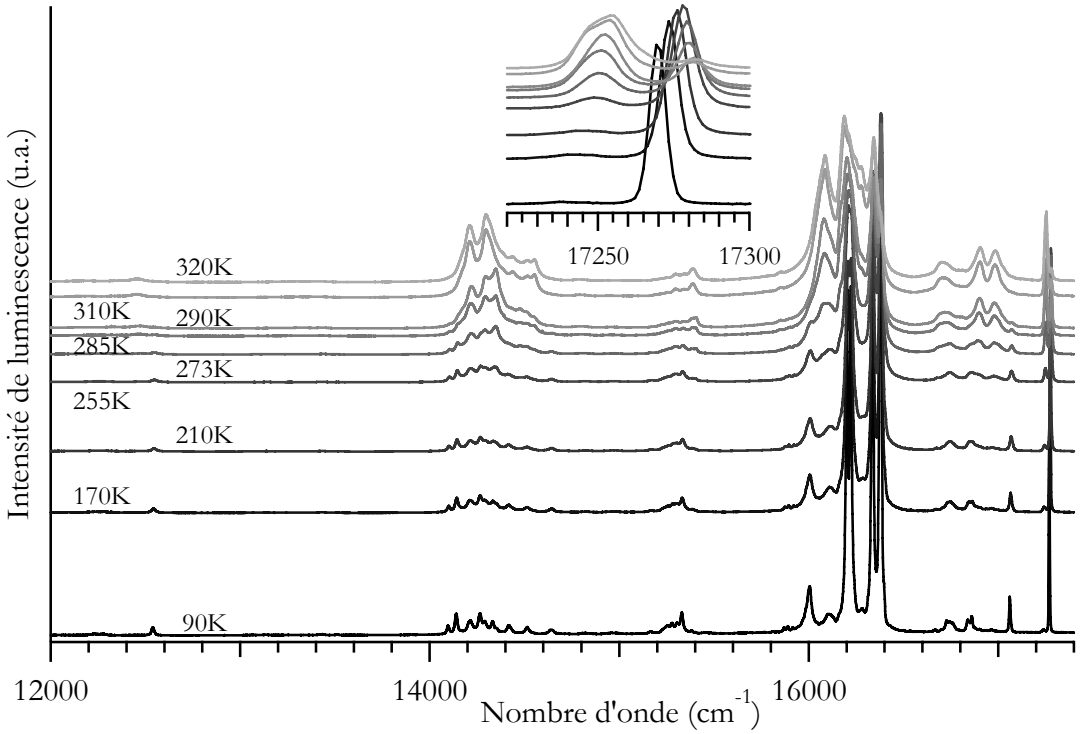


Figure 7.12 Effet de la température sur le spectre de luminescence du complexe Eu_8 ($\lambda_{exc.}$ = 488 nm) La région spectrale correspondant à la transition $^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$ est montré en encadré.

La transition $^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$ devrait être un singulet pour tous les centres métalliques et, la multiplicité observée de cette transition nous donne le nombre de centres émissifs différents. Les spectres de luminescence observés pour les composés Eu_9 et Eu_5 montrent deux pics dans la plage spectrale de la transition $^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$ (17 230 – 17 280 cm^{-1}) qui sont à approximativement la même énergie ($\Delta E \approx 5$ cm^{-1} et 8 cm^{-1} respectivement) alors que le spectre de l'agrégat Eu_8 montre deux pics bien séparés l'un de l'autre ($\Delta E \approx 30$ cm^{-1}) correspondant aux centres émissifs à basse et haute énergie. Seul deux transitions ont été observées pour le complexe Eu_9 même si trois sites différents sont présent ($PTBC_{(\mu 4\text{-}OH)}$, $PTBC_{(\mu 4\text{-}O)}$ et APC) parce que la transition $^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$ est formellement interdite pour le centre anti-prisme carré hautement symétrique. Récemment, il a été démontré qu'une corrélation existe entre l'énergie de cette dernière transition et les paramètres néphélauxétique des atomes coordonnants.[128] Ces paramètres proviennent de la nature et de

la charge des ligands. Ces calculs, montrés au tableau 7.8, donnent des indices complémentaires à l'étude de la transition hypersensible pour l'attribution du centre émissif.

Tableau 7.8 Comparaison entre l'énergie de la transition $^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$ calculée et expérimentale pour les différents centres émissifs possible.

	Site	$E_{calc.}$ (cm^{-1})	$E_{obs.}$ (cm^{-1})
Eu_9	APC	17 270	-
	$PTBC_{(\mu 4\text{-}OH)}$	17 257	17 250
	$PTBC_{(\mu 4\text{-}O)}$	17 255[a]	17 247
Eu_8	PTBC	17 263[a]	17 281
	PTMC	17 243	17 251
Eu_5	*d*-APC	17 260	17 274
	PTBC	17 257	17 263

a : Le paramètre néphélauxétique utilisé pour le ligand oxo est de -13,6 cm^{-1} et correspond à une progression logique des paramètres reportés pour l'oxygène de l'eau (-11,0 cm^{-1}) et pour l'oxygène hydroxyle (-12,3 cm^{-1}) pour les complexes ayant huit ligands.

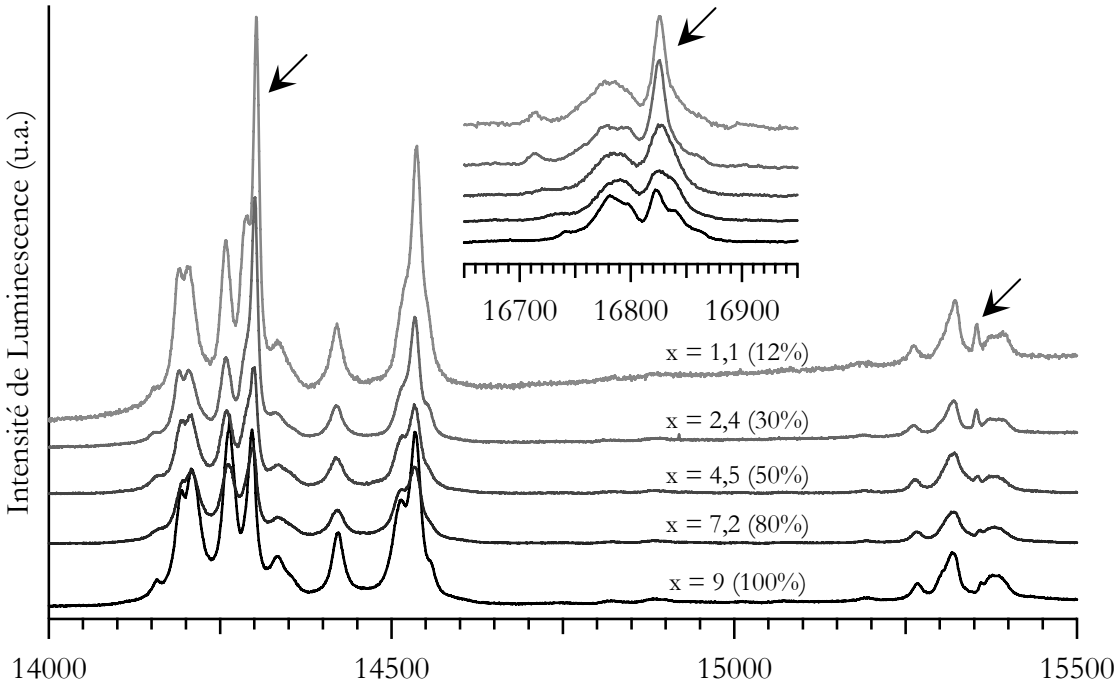


Figure 7.13 Spectres de luminescence à basse température (T = 80 K) des complexes $Y_{9-x}Eu_x$ (% en ions europium) permettant d'observer la signature spectrale de l'ion central (flèches).

La figure 7.13 montre la luminescence de complexes dopés en fonction du dopage. Le dopage occasionne une légère variation de l'énergie de luminescence des différentes transitions. Ces déplacements proviennent de la déformation de l'aggrégat dû à la déformation occasionnée par la substitution de petits ions Y(III) par de plus gros ions Eu(III). De plus, puisque ce dopage est discriminatif, le ratio des intensités de luminescence du site central vs le site périphérique varie. Ceci est observable par la forte intensité relative de certains pics à faible dopage comparativement au spectre du complexe Eu_9. Ces pics sont relativement peu nombreux et sont présents aux transitions $^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$, $^5D_0 \rightarrow {}^7F_3$ et $^5D_0 \rightarrow {}^7F_4$. L'assignation de ces pics à des transitions provenant de l'ion central est confirmée par ces observations puisqu'elles sont en accord avec les règles de sélection résumée au tableau 7.7. Tel qu'illustré à la figure 7.14, l'intensité de ces pics est approximativement proportionnelle au ratio de la population des sites déterminé par cristallographie. Une légère inflexion est observée pour les composés à faible concentration ($n_{centrale}/n_{périphérique}$ élevé). À cette

concentration, l'isomère principal ne contient qu'un seul ion d'europium(III) qui se positionne préférentiellement (mais pas exclusivement) sur le site central. Les absorptivités des transitions f-f de cet isomère doivent être très faibles en vue de la haute symétrie de ce site. Cette diminution provient donc de la difficulté à exciter ce dernier isomère, et non pas d'une variation du ratio.

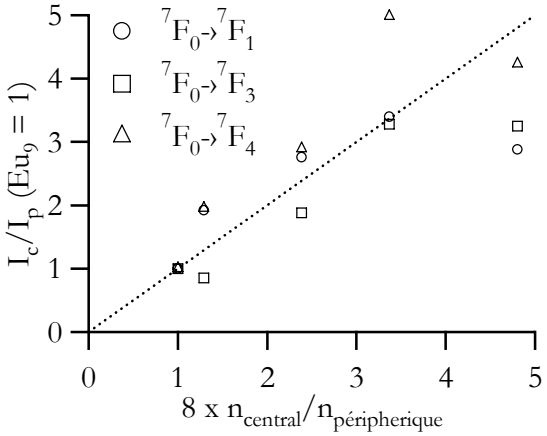


Figure 7.14 Comparaison des ratios obtenus par la luminescence et par la cristallographie. Ic/Ip = (Aire pic)/[(Aire bande $^5D_0 \rightarrow {}^7F_n$)-(Aire pic)]. L'aire des pics et des bandes ont été obtenus l'aide de formes de Voigt ajustées aux différents spectres.

Terbium(III)

La spectroscopie de l'ion Tb(III) ressemble beaucoup à celle de l'ion Eu(III). Ils ont le même état fondamental (^{7}F) et premier état excité (^{5}D), la différence majeure est l'effet du couplage spin-orbite sur ces états. Comme le montre la figure 7.15, les états hautement dégénérés ($5D_4$ et $7F_6$) sont les plus stabilisés. Le champ cristallin scinde ces derniers en 2J+1 composantes. Étant donné le grand nombre d'états excités proches en énergie ($^5D_4$ = 9 états), plusieurs transitions sont présentes à approximativement les mêmes énergies. Cette multiplication de pics d'émission complexifie l'interprétation qualitative des spectres.

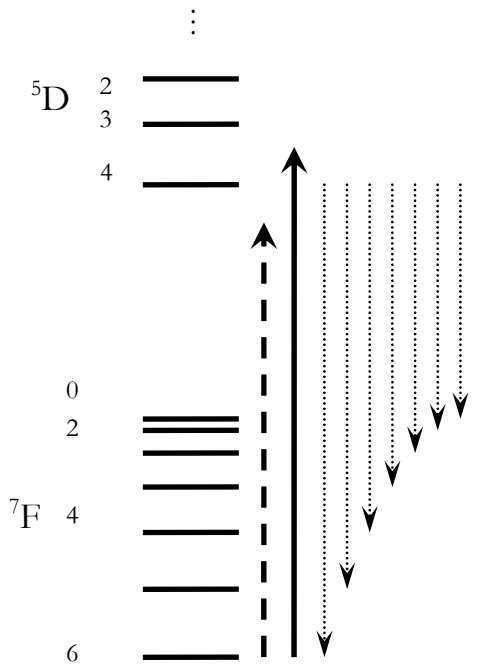


Figure 7.15 Schéma des états électroniques et transitions de luminescence possible pour les complexes de Tb(III) suivant une excitation laser (488 nm) représentée par la flèche ascendante en trait plein. Une longueur d'onde de 514,5 nm, représentée par la flèche ascendante pointillée, n'est pas suffisante pour exciter le centre métallique.

Grâce aux études spectroscopiques antérieures,[120] il est possible d'identifier les bandes de luminescence. Comme le montre la figure 7.16, la transition $^5D_4 \rightarrow {}^7F_6$ n'est visible qu'en

partie car son énergie est comparable au filtre du laser utilisé sur le spectromètre. Lorsque la longueur d'onde d'excitation est 488 nm, les pics de luminescence caractéristiques à l'ion terbium du complexe Tb_5 ne sont que faiblement visible et une bande large est présente sous ces pics. Lorsque la longueur d'onde d'excitation est 514,5 nm, seul la bande large est visible. L'énergie de cette dernière n'est pas suffisante pour exciter les ions Tb(III). Cette bande doit donc être assignée à une transition centré sur le ligand $acac(Ph)_2$ (*vide infra*).

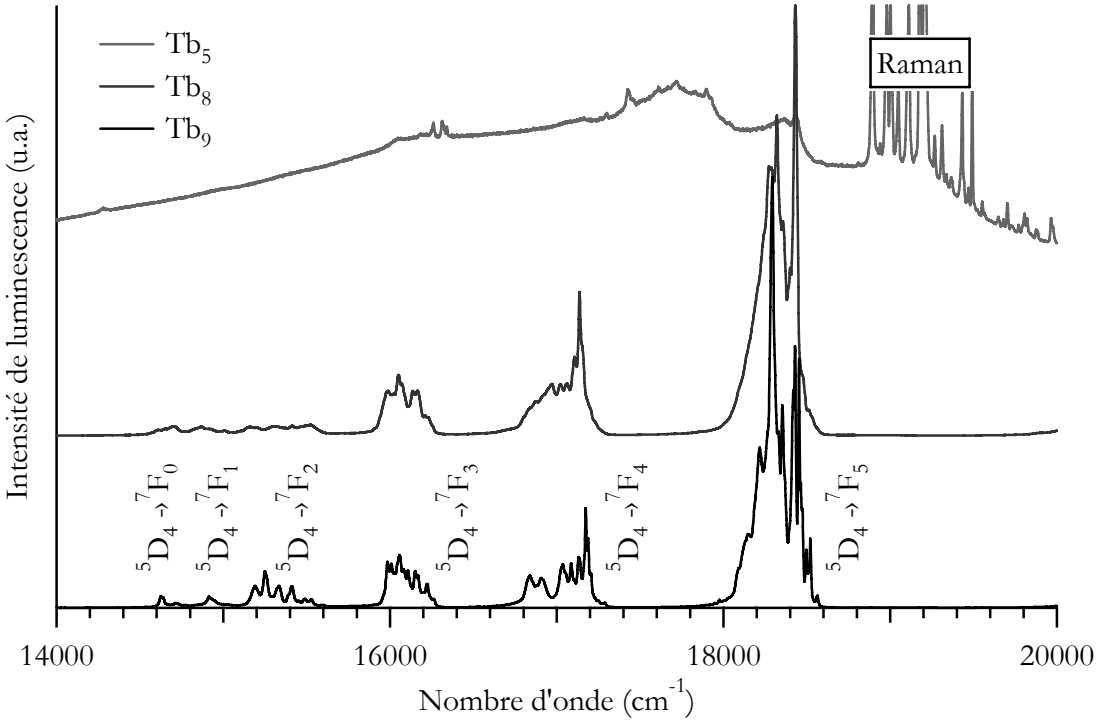


Figure 7.16 Spectre d'émission à basse température des composés de l'ion Tb(III) ($\lambda_{exc.}$ = 488 nm; T = 85 K)

Tel qu'illustré à la figure 7.17, la variation de température affecte la résolution des spectres de luminescence ainsi que l'intensité relative de certains pics précis. Ces variations proviennent de la diminution des processus de peuplement thermique d'état excité de plus haute énergie. La grande variation des bandes de luminescence induite par la température observée pour le composé Eu_8 n'est pas observée pour le composé Tb_8.

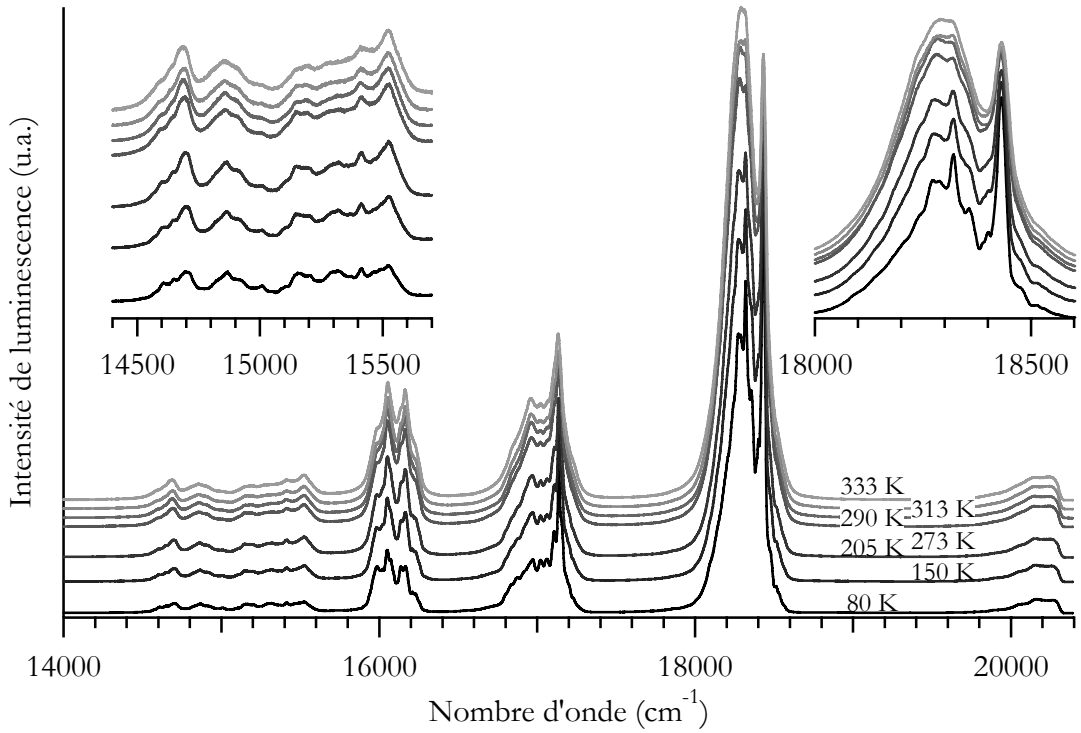


Figure 7.17 Luminescence du complexe Tb_8 à différentes températures.

Complexes du ligand acac(Ph)$_2$

Dans ces complexes la luminescence n'est plus nécessairement centrée sur le métal car le ligand acac(Ph)$_2$ possède des états relativement bas en énergie. Comme le montre la figure 7.18, si ces états sont plus bas en énergie que les états de l'ion lanthanide, il se produit un phénomène de désactivation qui a pour effet de réduire l'intensité de la luminescence typique de l'ion pour ne présenter qu'une luminescence provenant de la présence du ligand. Si les états du lanthanide sont plus bas en énergie, il se produit un phénomène de photosensibilisation.[102] La grande absorptivité de la transition vers un état ligand permet d'exciter facilement un grand nombre de molécules et donc l'intensité de la luminescence centrée sur le métal est grandement augmentée.

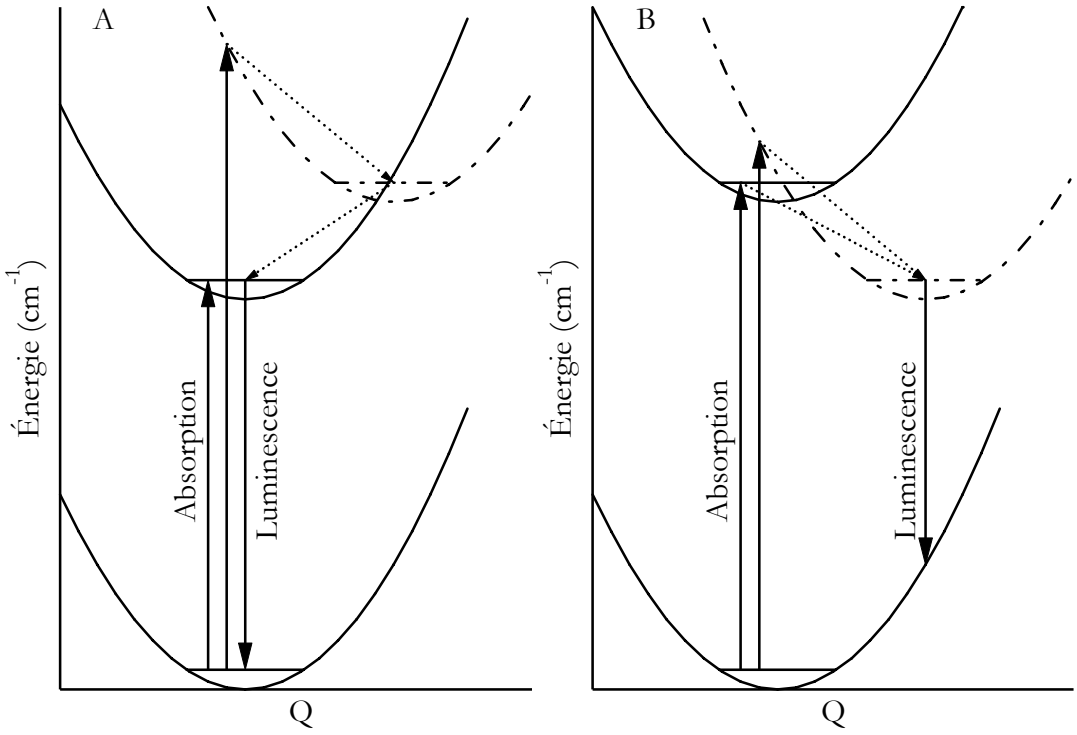


Figure 7.18 Schéma des puits d'énergie potentielle pour les complexes contenant le ligand acac$(Ph)_2$. La courbe en pointillés représente un état centré sur le ligand. Les processus de photosensibilisation (A) et de désactivation (B) de la luminescence des terres rares sont illustrés.

Tel que montré à la figure 7.19, des différents lanthanides étudiés, seul l'europium(III) présente encore sa luminescence caractéristique. Pour les autres, une bande large ayant une origine électronique aux alentours de 525 nm apparaît clairement. La faible intensité de ses bandes est due aux processus de désactivation non-radiative efficaces à la température de la pièce. Cette bande large correspond bien à celles déjà été observées pour des complexes similaires.[129]

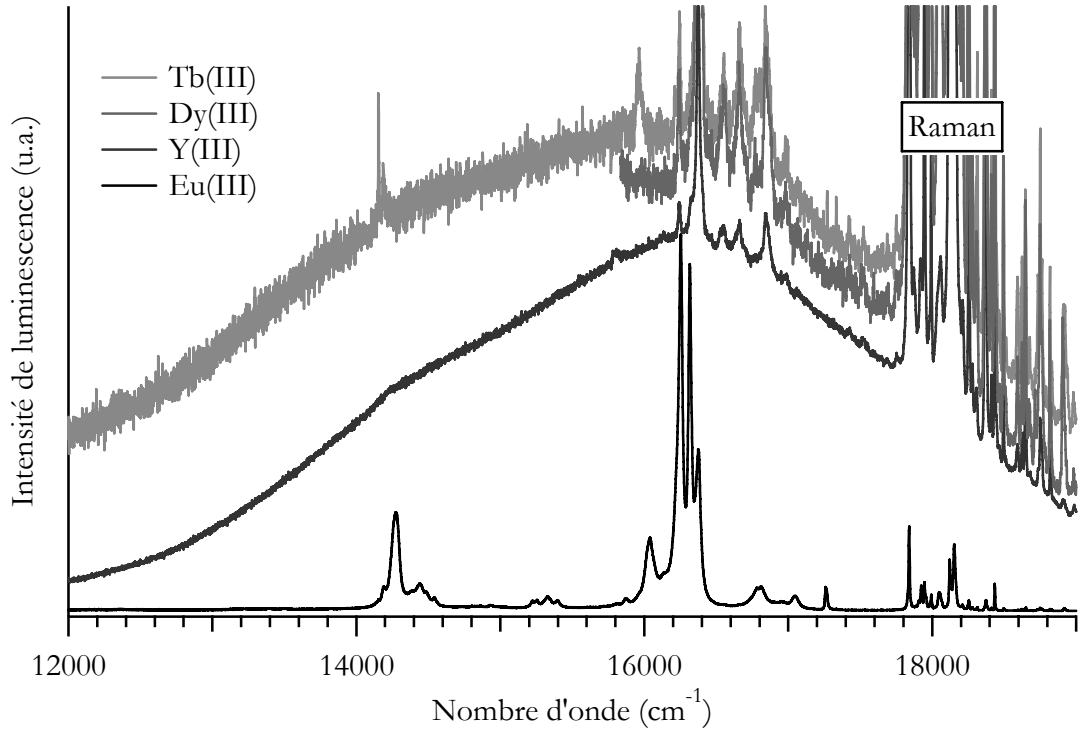


Figure 7.19 Luminescence des complexes $Ln_5(acac(Ph)_2)_{10}(\mu^3\text{-}OH)_4(\mu^4\text{-}OH)$ ($\lambda_{exc.}$ = 514,5 nm; T = 293K)

7.4 Conclusion

Malgré la complexité de ces matériaux, de nombreuses observations ont été obtenues quant à la nature des transitions de luminescence observables dans ces agrégats. La comparaison détaillée des spectres des complexes purs a permis d'identifier l'influence du ligand sur la nature de la luminescence. Ces ligands n'agissent pas seulement sur la nucléarité du composé, mais peuvent aussi favoriser ou désactiver la luminescence. Une étude cristallographique détaillée a permis de démontrer l'influence du rayon ionique des centres métalliques sur la chimie de ceux-ci. De plus, l'étude des composés dopés a permis d'identifier les bandes de luminescence provenant des différents sites de coordination. Ces composés ont pu être dopés de façon spécifique ce qui en fait des systèmes modulables polyvalents. De plus, ces agrégats polymétalliques sont des matériaux fort intéressant pour

l'étude des migrations d'énergie puisqu'ils sont relativement restreint (comparativement aux systèmes étendus) tout en présentant plusieurs centres métalliques proches l'un de l'autre.

Chapitre 8
Conclusions

8.1 Contribution à l'avancement des sciences

Les études effectuées au cours de cette thèse ont permis de démontrer l'importance des techniques spectroscopiques pour la caractérisation de la relation entre les structures électroniques et moléculaires des composés de métaux de transition. Plusieurs systèmes différents ont été étudiés en profondeur afin d'obtenir des informations quantitatives sur leurs états électroniques. Dans le chapitre 4, l'analyse du spectre résolu des complexes $(NEt_4)_2[NiX_4]$ (où X = Cl^- ou Br^-) nous a permis d'évaluer avec soin la distorsion induite par l'excitation d'un seul ou de deux électrons. Une étude comparative de cette qualité fut possible grâce à des modélisations basées sur des articles récents. L'analyse à l'aide du modèle de recouvrement angulaire et de la théorie dépendante du temps a montré que le couplage affectait l'intensité des transitions interdites par le spin ou par la règle des deux électrons. Une analyse théorique basée sur un modèle tétraédrique a montré l'importance du couplage sur la structure moléculaire des états. Ces résultats nous ont motivé à continuer notre analyse sur les composés $(NEt_4)[NiX_3(PPh_3)]$.

Les spectres de luminescence effectués sur les différents sels du complexe anionique $[Ru(bipy)(CN)_4]^{2-}$ ont montré l'influence des interactions intermoléculaires sur l'énergie et la forme de la transition ^{3}MLCT. L'application de pression externe a permis de modifier la géométrie moléculaire et les interactions intermoléculaires ce qui mène à un déplacement hypsochrome de la bande de luminescence. La nature de ce déplacement provient des caractères $\pi_{M\text{-}L}$ de l'orbitale HOMO et π^* de l'orbitale LUMO. L'étude des spectres Raman sous pression a montré une multitude de transitions de phase pour ces différents composés.

Les dimères $[Au_2(edtc)_2]$ et $[Au_2(pdtc)_2]$ polymérisent à l'état solide et forment des chaînes unidimensionnelles d'interactions aurophiles. La spectroscopie d'absorption a montré que l'énergie des états excités est grandement influencée par ces interactions. La présence de

plusieurs états excités proches en énergie mène à l'observation de plusieurs pics d'émission dont l'intensité relative varie avec la température. Ces différentes bandes ont comme point commun d'être relativement minces, indiquant une faible distorsion selon les modes normaux centrés sur les ligands. Les calculs de structures électroniques montrent l'influence du ligand pontant sur l'énergie des orbitales 6s inoccupées des centres métalliques. L'application de pression externe mène à un déplacement bathochrome de la bande de luminescence et à l'apparition d'une nouvelle bande plus large. Ce phénomène de variation de la largeur de la bande est nouveau. La nature et l'importance du déplacement indique que la transition a un fort caractère $\sigma^*_{Au\text{-}Au}$-$\sigma_{Au\text{-}Au}$. La bande large a pu être étudiée à l'aide de spectroscopie Raman de résonance induite par la pression. La transition observée amène la distorsion d'un mode vibrationnel du ligand impliquant une variation de la densité électronique situé sur le ligand.

La dernière partie de la thèse consiste à la caractérisation d'agrégats de lanthanides provenant de la chimie des ligands β-dicétones. La nature des composés formés est extrêmement sensible à l'encombrement stérique des substituants du ligand. Le dopage de ces composés a montré une sélectivité provenant de la différence de rayon ionique entre les métaux principal et dopant. En sélectionnant ces ions, il fut possible de déterminer l'occupation. Cette occupation a pu être déterminée à l'aide de la cristallographie et de la spectroscopie de luminescence.

8.2 Travaux futurs

1. Étude des creux d'interférence présent à 9500 cm^{-1} sur les spectres d'absorption des complexes du type $[NiX_3(PPh_3)]^-$ (où X = Cl^- ou Br^-) afin d'explorer la nature exacte de l'interaction entre les deux transitions. Une de ces transitions est interdite par la règle de sélection de spin et la seconde est interdite par la règle des deux électrons. Pourtant, le résultat final est une bande relativement intense. Ce système permettrait d'analyser avec précision l'influence du couplage entre les états excités correspondant puisque une simple substitution des ligands halogéno module l'énergétique.
2. La technique de spectroscopie Raman de résonance devrait permettre d'analyser avec soin la déformation de l'état excité du complexe $[Ru(bipy)(CN)_4]^{2-}$. Elle pourrait obtenir des informations sur l'évolution de la structure de l'état excité lors de l'application de pression
3. Étude cristallographique sous pression des composés polymériques d'or(I) afin d'observer l'évolution des différentes liaisons. Le changement des distances $Au\text{-}Au_{intradimère}$ et $Au\text{-}Au_{interdimère}$ n'est pas identique et pourrait expliquer la variation de la pente du déplacement bathochrome observé. La large bande de luminescence observée à haute pression implique un décalage selon un mode vibrationnel du ligand qui peut être étudié par cette technique.
4. L'étude des durées de vie de luminescence des différents pics d'émission des centres métalliques permettrait d'obtenir de l'information quantitative sur les phénomènes de migration énergétique présents dans les agrégats étudiés. Une deutération des différents groupements hydroxyles mènerait à une augmentation de la durée de vie des états excités. De tels systèmes pourront alors être considérés pour l'étude de phénomènes électroniques tels que les processus de *up-conversion* ou de scission d'énergie.

Remerciements

Je voudrais remercier mon directeur de thèse, le professeur Christian Reber pour la recherche, les discussions, les multiples stages et les conférences auxquels j'ai eu droit. Merci au professeur Dominique Luneau de l'Université Claude Bernard Lyon 1 (France) pour m'avoir acceuilli au sein de son groupe dans le cadre du projet portant sur les agrégats de lanthanides. Merci au professeur Michael D. Ward de l'Université de Sheffield (Grande-Bretagne) pour les échantillons de sels de $[Ru(bipy)(CN)_4]^{2-}$ étudiés dans cette thèse.

Merci beaucoup à Michel Simard, Francine Bélanger Gariépy et Guillaume Pilet (Université Claude Bernard Lyon 1) pour l'aide que vous m'avez apporté lors des études cristallographiques.

Je tiens enfin à remercier les personnes avec lesquelles j'ai travaillé : Emmanuel González, Remi Beaulac, John K. Grey, Étienne Lanthier, Karine Le Bris, Geneviève Levasseur-Thériault, Gwenaël Malbec, Carmen Prala, Alexandre Rodrigue-Witchel et Valérie Baslon.

Bibliographie

1 C. Herrero, B. Lassalle-Kaiser, W. Leibl, A. W. Rutherford et A. Aukauloo **(2008)** *Coord. Chem. Rev.* **252**, 456-468

2 A. S. Polo, M. K. Itokazu et N. Y. M. Iha **(2004)** *Coord. Chem. Rev.* **248**, 1343-1361

3 A. Mooney, R. Nutall et W. E. Smith **(1973)** *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 1920-1927

4 T. W. Couch et G. Pedro Smith **(1970)** *J. Chem. Phys.* **53**, 1336-1347

5 V. J. Koester et T. M. Dunn **(1975)** *Inorg. Chem.* **14**, 1811-1817

6 H. Yersin et U. Riedl **(1995)** *Inorg. Chem.* **34**, 1642-1645

7 H. Yersin, D. Trümbach, J. Strasser, H. H. Patterson et Z. Assefa **(1998)** *Inorg. Chem.* **37**, 3209-3216

8 J. M. Hollas (traduit de l'anglais par D. Simon), *Spectroscopie,* 2e édition **(2003)** maison d'édition : Dunod, Paris, pages : 28-29

9 A. C. Albrecht **(1961)** *J. Chem. Phys.* **34**, 1476-1484

10 C. E. Schäffer **(1966)** *Theoret. Chim. Acta (Berl.)* **4**, 166-173

11 C. E. Schäffer et C. K. Jørgensen **(1965)** *Mol. Phys.* **9**, 401--412

12 C. E. Schäffer **(1968)** *Struct. Bond.* **5**, 68-95

13 C. E. Schäffer **(1973)** *Struct. Bond.* **14**, 69-110

14 E. J. Heller **(1975)** *J. Chem. Phys.* **62**, 1544-1555

15 E. J. Heller **(1981)** *Acc. Chem. Res.* **14**, 368-375

16 J. I. Zink et K.-S. K Shin *Advances in Photochemistry*, volume 16, **(1991)** éditeurs: D. H. Volman, G. S. Hammond et D. C. Neckers, maison d'édition : John Wiley & Sons, New-York, pages : 119-214

17 M. A. Ratner et G. C. Schatz *Introduction to quantum mechanics in chemistry* **(2001)** maison d'édition : Prentice Hall, New Jersey, pages : 168-178

18 R. G. Parr et W. Yang *Density-Functional Theory of Atoms and Molecules* **(1989)** maison d'édition : Oxford univesity press, New-York, pages : 3-69

19 J. K. Grey et I. S. Butler **(2001)** *Coord. Chem. Rev.* **219-221**, 713-759

20 **(2006)** *APEX2, Bruker Molecular Analysis Research Tool, Version 2.1-0*, Bruker AXS Inc. Madison, Wisconsin, USA

21 **(2006)** *SAINT, Integration Software for Single Crystal Data*, *Release 7.34A*, Bruker AXS Inc. Madison, Wisconsin, USA

22 G. M. Sheldrick **(1999)** *SADABS Bruker Area Detector Absorption, Corrections*, Bruker AXS Inc. Madison, Wisconsin, USA

23 **(1997)** *XPREP X-ray data Preparation and Reciprocal space Exploration Program Version 5.10*, Bruker AXS Inc. Madison, Wisconsin, USA

24 **(1997)** *SHELXTL The Complete Software Package for Single Crystal Structure Determination, Version 5.10*, Bruker AXS Inc. Madison, Wisconsin, USA

25 G. M. Sheldrick **(1997)** *SHELXS97 Program for the Solution of Crystal Structures*, Univ. of Gottingen, Germany

26 G. M. Sheldrick **(1997)** *SHELXL97 Program for the Refinement of Crystal Structures*, Univ. of Gottingen, Germany

27 **(1999)** *COLLECT, DENZO, SCALEPACK, SORTAV Nonius Kappa CCD Program Package*, Nonius B.V. Delft, Pays-bas

28 G. Cascarano, A. Altomare, C. Giacovazzo, A. Guagliardi, A. G. G. Moliterni, D. Siliqi, M. C. Burla, G. Polidori et M. Camalli, **(1996)** *Acta Crystallogr.* **A52** C-79

29 D. J. Watkin, C. K. Prout, J. R. Carruthers et P. W. Betteridge, **(1999)** *CRYSTALS Numéro 11*, Chemical Crystallography Laboratory, Oxford, UK

30 M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, V. G. Zakrewski, Jr. J. A. Montgomery, R. E. Stratmann, J. C. Burant, S. Dapprich, J. M. Millam, A. D. Daniels, K. N. Kudin, M. C. Strain, O. Farkas, J. Tomasi, V. Barone, M. Cossi, R. Cammi, B. Mennucci, C. Pomelli, C. Adamo, S.

Clifford, J. Ochterski, G. A. Petersson, P. Y. Ayala, Q. Cui, K. Morokuma, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. Cioslowski, J. V. Ortiz, A. G. Baboul, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. Gomperts, R. L. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham, C. Y. Peng, A. Nanayakkara, M. Challacombe, P. M. W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, J. L. Andres, C. Gozalez, M. Head-Gordon, E. S. Replogle et J. A. Pople **(1998)** *Gaussian '98, Revision A.9*

31 C. Moller et M. S. Plesset **(1934)** *Phys. Rev.* **46**, 618

32 M. Head-Gordon, J. A. Pople, et M. J. Frisch **(1988)** *Chem. Phys. Lett.* **153**, 503

33 A. D. Becke **(1993)** *J. Chem. Phys.* **98**, 5648

34 C. Lee, W. Yang, et R. G. Parr **(1988)** *Phys. Rev.* **B37**, 785

35 B. Miehlich, A. Savin, H. Stoll, et H. Preuss **(1989)** *Chem. Phys. Lett.* **157**, 200

36 J. P. Perdew, K. Burke, et M. Ernzerhof **(1996)** *Phys. Rev. Lett.* **77**, 3865

37 J. P. Perdew, K. Burke, et M. Ernzerhof **(1997)** *Phys. Rev. Lett.* **78**, 1396

38 A. D. McLean et G. S. Chandler **(1980)** *J. Chem. Phys.* **72**, 5639

39 R. Krishnan, J. S. Binkley, R. Seeger, et J. A. Pople **(1980)** *J. Chem. Phys.* **72**, 650

40 T. Clark, J. Chandrasekhar, G. W. Spitznagel, et P. V. R. Schleyer **(1983)** *J. Comp. Chem.* **4**, 294

41 M. J. Frisch, J. A. Pople, et J. S. Binkley **(1984)** *J. Chem. Phys.* **80**, 3265

42 T. H. Dunning Jr. det P. J. Hay, Modern Theoretical Chemistry, volume 3, éditeurs : H. F. Schaefer III, maison d'édition : Plenum, New York, 1976, pages 1-28.

43 P. J. Hay et W. R. Wadt **(1985)** *J. Chem. Phys.* **82**, 270

44 P. Fuentealba, H. Preuss, H. Stoll, et L. V. Szentpaly **(1989)** *Chem. Phys. Lett.* **89**, 418

45 R. E. Stratmann, G. E. Scuseria, and M. J. Frisch **(1998)** *J. Chem. Phys.* **109**, 8218

46 R. Bauernschmitt and R. Ahlrichs **(1996)** *Chem. Phys. Lett.* **256**, 454

47 M. E. Casida, C. Jamorski, K. C. Casida, and D. R. Salahub **(1998)** *J. Chem. Phys.* **108**, 4439

48 H. Adamsky, T. Schöherr et M. A. Atanasov, chapitre : *AOMX : Angular Overlap Model Computation*, dans le livre : *Comprehensive Coordination Chemistry II*, volume 2, éditeurs : J. A. McCleverty et T. J. Meyer, maison d'édition : Elsevier Oxford, 2004, pages 661-664

49 D. S. Talaga et J. I. Zink **(1996)** *J. Phys. Chem.* **100**, 8712-8721

50 D. J. Tannor et E. J. Heller **(1982)** *J. Chem. Phys.* **77**, 202

51 M. D. Feit, J. A. Fleck Jr. et A. J. Steiger **(1982)** *J. Comp. Phys.* **47**, 412

52 J. Kusz, P. Gütlich et H. Spiering **(2004)** *Top. Curr. Chem.* **234**, 129-153

53 Y. Tanabe et S. Sugano **(1954)** *J. Phys. Soc. Japan* **9**, 766-779

54 R. J. Deeth et M. A. Hitchman **(1986)** *Inorg. Chem.* **25**, 1225-1233

55 M. Bermejo et L. Pueyo **(1983)** *J. Chem. Phys.* **78**, 854-857

56 W. Ewen Smith **(1982)** *Spectochimica Acta*. **38A**, 1063-1068.

57 A. Sabatini et L. Sacconi **(1964)** *J. Am. Chem. Soc.* **86**, 17-20

58 A. Mooney, R. H. Nuttall et M. E Smith **(1973)** *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 1920-1927

59 D. A. Fine **(1965)** *Inorg. Chem.* **4**, 345-350

60 J. Bradbury, K. P. Forest, R. H. Nuttall et D. W. A. Sharp **(1967)** *Spectrochimica Acta* **23A,** 2701-2704

61 M. Gerloch, L. R. Hanton **(1981)** *Inorg. Chem.* **20**, 1046-1050

62 G. D. Stucky, J. B. Folkers et T. J. Kistenmacher **(1967)** *Acta Cryst.* **23**, 1064-1070

63 M. C. Smith, S. C. Davies, D. L. Hughes et D. J. Evans **(2001)** *Acta Cryst.* **E57**, m509-m510

64 Bruno Larue **(2001)** *Spectroscopie optique de complexes de nickel(II) : Structure électronique, propriétés magnétiques et thermochromisme.* Mémoire de maitrise, Université de Montréal

65 P. Askalani **(1986)** *Transition Met. Chem.* **11**, 469-471

66 G. Bussière et C. Reber **(1998)** *J. Am . Chem. Soc.* **120**, 6306-6315

67 E. González, A. Rodrigue-Witchel et C. Reber **(2007)** *Coord. Chem. Rev.* **251**, 351–363

68 L. Sacconi **(1968)** *Transition Met. Chem.(New-York)* **4**, 199-298

69 O. S. Wenger, S. Bénard et H. U. Gudel **(2002)** *Inorg. Chem.* **41**, 5968-5977

70 S.F.A. Kettle, *Physical Inorganic Chemistry: Coordination Chemistry Approach* (**1996)** maison d'édition: Freeman, New-York, USA

71 J. A. Salthouse et M. J. Ware, *Point group character table and related data* **(1972)** maison d'édition: Cambridge University Press, New-York, USA

72 J. E. Davis, M. Gerloch et D. J. Phillips **(1979)** *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1836-1842

73 A. Abragam et B. Bleaney *Electron Paramagnetic Resonance of Transition Metal Ions* **(1970)** maison d'édition: Clarendon Press, Oxford

74 A. D. Liehr et C. J. Ballhausen **(1959)** *Ann. Phys.* **2**, 134-155

75 M-C. Nolet, R. Beaulac, A-M. Boulanger et C. Reber **(2004)** *Structure and Bonding* **107**, 145-158

76 C. J. Timpson, C. A. Bignozzi, B. P. Sullivan, E. M. Kober et T. J. Meyer **(1996)** *J. Phys. Chem.* **100**, 2915-2925

77 E. Krausz et J. Ferguson **(1989)** *Prog. Inorg. Chem.* **24**, 939-943

78 J. F. Endicott et Y-J. Chen **(2007)** *Coord. Chem. Rev.* **251**, 328-350

79 A. Juris, V. Balzani, F. Barigletti, S. Campagna, P. Belser et A. von Zelewsky **(1988)** *Coord. Chem. Rev.* **84**, 85-277

80 T. Lazarides, T. L. Easun, C. Veyne-Marti, W. Z. Alsindi, M. W. George, N. Deppermann, C. A. Hunter, H. Adams et M. D. Ward **(2007)** *J. Am. Chem. Soc.* **129**, 4014-4027

81 H. Yersin et E. Gallhuber **(1984)** *Inorg. Chem.* **23**, 3745-3748

82 M. A. Rawashdeh-Omary, M. A. Omary, H. H. Patterson et J. P. Fackler Jr. **(2001)** *J. Am. Chem. Soc.* **123**, 11237-11247

83 J. C. F. Colis, C. Larochelle, E. J. Fernández, J. M. López-de-Luzuriaga, M. Monge, A. Laguna, C. Tripp et H. Patterson **(2005)** *J. Phys. Chem.* **109**, 4317-4323

84 Q-J. Pan et H-X. Zhang **(2003)** *J. Chem. Phys.* **119**, 43-46-4352

85 W. R. Mason **(1973)** *J. Am. Chem. Soc.* **95**, 3573-3581

86 A. A. Mohamed, I. Kani, A. O. Ramirez et J. P. Fackler Jr. **(2004)** *Inorg. Chem.* **43**, 3833-3839

87 D. B. Leznoff, B-Y. Xue, R. J. Batchelor, F. W. B. Einstein et B. O. Patrick **(2001)** *Inorg. Chem.* **40**, 6026-6034

88 H. Schmidbaur **(2000)** *Gold Bull.* **33**, 3-10

89 R. Narayanaswany, M. A. Young, E. Parkhurst, M. Ouellette, M. E. Kerr, D. M. Ho, R. C. Elder, A. E. Bruce et M. R. M. Bruce **(1993)** *Inorg. Chem.* **32**, 2506-2517

90 Harwell D.E., Mortimer M.D., Knobler C.B., Anet F.A.L. et Hawthorne M.F., **(1996)** *J. Am. Chem. Soc.* **118**, 2679

91 P. Pyykkö et F. Mendizabal **(1998)** *Inorg. Chem.* **37**, 3018-3025

92 P. Pyykkö **(2004)** *Angewandte Chemie* **43**, 4412-4456

93 P. Schwerdtfeger, P. D. W. Boyd, A. K. Burrell, W. T. Robinson et M. J. Taylor **(1990)** *Inorg. Chem.* **29**, 3593-3607

94 D. D. Heinrich, J-C. Wang et J. P. Fackler Jr. **(1990)** *Acta Crystallogr.* **C46**, 1444-1447

95 F. H. Allen **(2002)** *Acta Cryst.* **B58**, 380-388

96 M. A. Mansour, W. B. Connick, R. J. Lachicotte, H. J. Gysling et R. Eisenberg **(1998)** *J. Am. Chem. Soc.* **120**, 1329-1330

97 Y-A. Lee, J. E. McGarrah, R. J. Lachicotte et R. Eisenberg **(2002)** *J. Am. Chem. Soc.* **124**, 10662-10663

98 M. A. Omary, J. C. F. Colis, C. L. Larochelle et H. H. Patterson **(2007)** *Inorg. Chem.* **46**, 3798-3800

99 M. A. Rawashdeh-Omary, M. A. Omary et H. H. Patterson **(2000)** *J. Am. Chem. Soc.* **122**, 10371-10380

100 S. R. Hettiarachchi, M. A. Rawashdeh-Omary, S. M. Kanan, M. A. Omary, H. H. Patterson et C. P. Tripp **(2002)** *J. Phys. Chem. B* **106**, 10058-10064

101 W. R. Browne et J. J. McGarvey **(2007)** *Coord. Chem. Rev.* **251**, 454-473

102 J-C. G. Bünzli et C. Piguet **(2005)** *Chem. Soc. Rev.* **34**, 1048-1077

103 F. Auzel **(2004)** *Chem. Rev.* **104**, 139-173

104 T. Taira **(2007)** *C. R. Physique* **8**, 138-152

105 Y-G. Huang, B-L. Wu, D-Q. Yuan, Y-Q. Xu, F-L. Jiang et M-C. Hong **(2007)** *Inorg. Chem.* **46**, 1171-1176

106 T. Kajiwara, K. Katagiri, M. Hasegawa, A. Ishii, M. Ferbinteanu, S. Takaishi, T. Ito, M. Yamashita et N. Iki **(2006)** *Inorg. Chem.* **45**, 4880-4882

107 S. Petit, F. Baril-Robert, G. Pilet, D. Luneau, C. Reber, *Résultats non publiés*

108 R-G. Xiong, J-L. Zuo, Z. Yu, X-Z. You et W. Chen **(1999)** *Inorg. Chem. Comm.* **2**, 490–494

109 P. W. Roesky, G. Canseco-Melchor et A. Zulys **(2004)** *Chem. Comm.* **6**, 738-739

110 M. Volpe, G. Bombieri, D.A. Clemente, E. Foresti et M.D. Grillone **(2004)** *J. Alloys Compd* **374**, 382–386

111 M. Volpe, G. Bombieri, N. Marchini **(2006)** *J. Alloys Compd* **408–412**, 1046–1051

112 M. Addamo, G. Bombieri, E. Foresti, M. D. Grillone et M. Volpe **(2004)** *Inorg. Chem.* **43**, 1603-1605

113 C. W. Haigh **(1995)** *Polyhedron* **14**, 2871-2878

114 R. D. Shannon **(1976)** *Acta Cryst.* **A32**, 751-767

115 C. Téllez et J. Gómez Lara **(1995)** *Spectrochim. Acta* **51A**, 395-404

116 W. O. George et F. V. Robinson **(1968)** *J. Chem. Soc. (A)* **8**, 1950-1954

117 K. Nakamoto, P. J. McCarthy et A. E. Martell **(1961)** *J. Am. Chem. Soc.* **83**, 1272-1276

118 C. Y. Liang, E. J. Schimitschek et J. A. Trias **(1970)** *J. Inorg, Nucl. Chem.* **32**, 811-831

119 H. Song, Y. Jiang, C. Xia, G. Meng et D. Peng **(2003)** *J. Crystal Growth* **250**, 423-430

120 G. H. Dieke, *Spectra and Energy Levels of Rare Earth Ions in Crystals* **(1968)** Maison d'édition: Wiley Interscience, New-York, USA

121 J-C. G. Bünzli, N. André, M. Elhabiri, G. Muller, C. Piguet **(2000)** *J. Alloys Comp.* **303-304**, 66-74

122 W. F. Krupke **(1966)** *Phys. Rev.* **145**, 325-337

123 B. R. Judd **(1962)** *Phys. Rev.* **127**, 750-761

124 M. C. F. Cunha, H. F. Brito, L. B. Zinner, G. Vicentini **(1992)** *Coord. Chem. Rev.* **119**, 1-28

125 D. E. Henrie, R. L. Fellows et G. R. Choppin **(1976)** *Coord. Chem. Rev.* **18**, 199-224

126 K. Iftikar, M. Sayeed, N. Ahmad **(1982)** *Inorg. Chem.* **21**, 80-84

127 K. Iftikar **(1987)** *Inorg. Chim. Acta* **129**, 261-264

128 S. T. Frey, W. D. Horrocks Jr. **(1995)** *Inorg. Chim. Acta* **229**, 383-390

129 A. Mech, M. Karbowiak, C. Görller-Walrand, R. Van Deun **(2008)** *J. Alloys Compd* **451**, 215-219